

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Patrick VERDIER

Assistant à l'Université de Rennes

Préparation et étude de nitrures et arséniures doubles de gallium
et d'éléments du groupe II_A

Soutenue le 25 Juin 1975 devant la Commission d'Examen

MM. J. PRIGENT

R. FRUCHART

J. ROUXEL

J. LANG

D. GRANDJEAN

R. MARCHAND

Président

Examineurs

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 211

N° DE SÉRIE : 128

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Patrick VERDIER

Assistant à l'Université de Rennes

Préparation et étude de nitrures et arséniures doubles de gallium
et d'éléments du groupe II_A

Soutenue le 25 Juin 1975 devant la Commission d'Examen

MM. J. PRIGENT

R. FRUCHART

J. ROUXEL

J. LANG

D. GRANDJEAN

R. MARCHAND

Président

Examineurs

THÈSE

L'UNIVERSITÉ DE LEIDEN

et de la Faculté de Médecine de Leiden

par

le Docteur en Médecine



PIET VRIJHOEF

Docteur en Médecine

présentée à la Faculté de Médecine de Leiden
et de la Faculté de Médecine de Leiden

pour obtenir le grade de Docteur en Médecine

par

le Docteur en Médecine

et de la Faculté de Médecine de Leiden

et de la Faculté de Médecine de Leiden

et de la Faculté de Médecine de Leiden

et de la Faculté de Médecine de Leiden

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOU Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Jean LANG

A mes parents,

A ma femme,

A mes enfants.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale C de la Faculté des Sciences de Rennes sous la direction de Monsieur le Professeur LANG.

Je voudrais exprimer à mon Maître toute ma reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je prie Monsieur le Professeur PRIGENT qui a bien voulu accepter la présidence du Jury de cette thèse d'agréer mes très respectueux remerciements.

Que Monsieur FRUCHART, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et Messieurs les Professeurs ROUXEL et GRANDJEAN veuillent bien accepter l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'ils me font de participer au Jury de cette thèse.

Que Monsieur R. MARCHAND, Chargé de Recherche au C.N.R.S. trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères pour la grande attention avec laquelle il a dirigé ce travail.

Je remercie enfin tous mes camarades et les techniciens du Laboratoire pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée ainsi que pour l'amitié qu'ils n'ont cessé de me témoigner et pour l'esprit d'équipe dont ils ont toujours fait preuve.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE DEPART - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I - La nitruration du calcium

CHAPITRE II - Etude de système M-Ga-N

I - Le système Mg-Ga-N

II - Le système Ca-Ga-N

III - Le système Sr-Ga-N

CHAPITRE III - Structure de CaGaN

CHAPITRE IV - Action de l'ammoniac sur les oxydes doubles contenant du gallium

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE V - Etude du système Ca-Ga-As

CHAPITRE VI - Etudes structurales de $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ et $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Découvert par Lecoq de Boisbaudran (1875) il y a 100 ans, le gallium est actuellement un élément très important par les recherches que suscitent les propriétés physiques du métal et celles de certains composés comme par exemple : GaN et GaAs.

Le nitrure de gallium a été préparé pour la première fois par Johnson et al. (1932) par chauffage du métal placé dans une nacelle de quartz sous courant d'ammoniac vers 900 - 1000°C selon :



mais n'a été largement étudié qu'au cours de ces dernières années, notamment depuis que les progrès techniques ont permis de l'obtenir dans des conditions satisfaisantes et sous des formes appropriées comme les couches minces (Tertian et al. 1971).

Les essais de synthèse directe à partir des éléments ont été longtemps infructueux, principalement à cause de la formation d'une couche protectrice de nitrure empêchant la poursuite de la réaction. Cet obstacle a été éliminé en utilisant de l'azote dissocié par une décharge électrique

et du gallium vaporisé. Cette méthode permet la formation de couches minces de nitrure (Kosicki et al. 1969).

GaAs est très étudié pour ses propriétés semi-conductrices depuis une dizaine d'années.

Il nous a paru intéressant d'essayer d'obtenir des composés ternaires azotés et arséniés du gallium.

On connaissait déjà quelques composés ternaires. Les composés azotés se répartissent en deux groupes : d'une part, les phases de type T_2GaN , T_3GaN , $T_3Ga_2N_x$ et $T_5Ga_3N_x$ où T est un métal de transition (Stadelmaier et al. 1962, Jeitschko et al. 1964, Nowotny et al. 1964, Samson et al. 1964, Rieger et al. 1965, Meissner et al. 1965, Haschke et al. 1967, Beckmann 1969) qui forment une classe apparentée à celle des alliages et d'autre part, Li_3GaN_2 (Juza et al. 1948) qui était le seul nitrure double à caractère salin connu.

Un seul arséniure double, Li_3GaAs_2 (Juza et al. 1954) avait été mis en évidence.

Le but de notre travail était donc d'étudier l'action mutuelle du nitrure de gallium et de certains nitrures de la colonne II à savoir Mg_3N_2 , Ca_3N_2 et $Sr_{a,b}N_b$ (Gaudé 1972) afin d'obtenir des nitrures ternaires. Ceci est décrit dans la première partie de ce mémoire.

Les résultats mis en évidence dans le système Ca-Ga-N notamment l'obtention du composé $CaGaN$ dont l'étude physique est actuellement en cours nous ont incité à étendre notre travail au système Ca-Ga-As qui fait l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

MATIERES PREMIERES ET PRODUITS DE DEPART
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

I - MATIERES PREMIERES -

- Magnésium, calcium, strontium.

Nous avons utilisé du magnésium en poudre de la firme Schuchardt de pureté 99,8 %. Le calcium très pur (qualité N), en grains, est employé sans purification supplémentaire. Il provient des usines du Planet.

Le strontium titrant 99 % provient des Etablissements Schuchardt ou Koch Light. Il est livré sous argon ou dans de l'huile. Toujours recouvert d'une couche d'oxyde et de nitrure, il nécessite une purification par distillation, les décapages mécaniques s'étant avérés insuffisants.

- Oxyde de gallium-gallium.

La variété β de l'oxyde de gallium de qualité 4N utilisée pour la préparation du nitrure de gallium de départ ainsi que pour celles des gallates étudiés au chapitre IV est fournie par Péchiney. Le gallium métal de pureté 99,99 % (Merck) est livré sous forme de blocs faciles à fractionner.

- Azote et ammoniac.

Nous avons utilisé les produits commerciaux. L'azote est de qualité R. L'ammoniac est desséché par passage dans deux colonnes garnies de fils de sodium.

- Arsenic.

La variété amorphe β de chez OSI, (pureté 99,999 %), se présentant sous forme de petits blocs, est stable à l'air. Cette propriété rend sa manipulation beaucoup plus aisée que celle de la variété cristallisée.

II - PRODUITS DE DEPART -

a) Le nitrure de gallium :

Le nitrure de gallium est obtenu par action de l'ammoniac à 850-900°C sur l'oxyde de gallium $\text{Ga}_2\text{O}_3\beta$ placé dans une nacelle de silice selon la technique décrite par Schoonmaker et al. (1963). La réaction est la suivante :



Rapide à 850-900°C avec un débit gazeux de 10 l/h environ, la réaction débute à température beaucoup moins élevée, de l'ordre de 550 à 600°C, c'est-à-dire à une température voisine du seuil de dissociation de l'ammoniac.

Cette méthode présente l'avantage de fournir GaN à une température beaucoup plus basse que celle qu'utilisent Hahn et al. (1940) avec le gallium métal et l'ammoniac (1100°C).

b) Le nitrure de magnésium :

Ce nitrure est préparé par combinaison directe des deux éléments

selon la technique habituelle : chauffage sous vide jusqu'à 500°C du magnésium placé dans une nacelle de pythagoras puis action de l'azote à 750°C.

c) Le nitrure de calcium :

Quelques résultats importants que nous avons obtenus lors de sa nitruration, nécessitent une étude plus détaillée qui fait l'objet du chapitre suivant.

d) Le nitrure de stontium $Sr N_{\frac{a}{b}}$:

Il est préparé selon la technique décrite par Gaudé (1972) : réaction en deux stades à 750°C et 900°C de l'azote sur le strontium métallique préalablement purifié par distillation.

e) L'arséniure de gallium :

Il est obtenu par combinaison directe des éléments en tube de silice scellé sous vide de 10^{-2} torr. Un gramme de mélange de gallium et d'arsenic est chauffé à 1150°C pendant 24 heures. Le produit obtenu est ensuite broyé et soumis à recuit à la même température pendant le même temps.

f) Les arséniures de calcium :

Le système Ca-As est pratiquement inconnu. Moissan (1898) propose comme préparation de Ca_3As_2 , l'action de l'arsenic sur le calcium à une température légèrement inférieure au point de fusion de celui-ci mais il n'existe aucune identification sûre de ce composé dont l'existence paraît douteuse. Au cours de son étude sur le système Ca-Si-As, M. Hamon (1974) a constaté la complexité du binaire Ca-As. Pour une composition

donnée, les préparations ne donnent pas toujours des résultats reproductibles et fournissent généralement des mélanges variables de plusieurs phases dont l'identification est aléatoire ou impossible. On ne peut donc ni confirmer ni infirmer l'existence de Ca_3As_2 de Moissan.

Plus récemment, Iandelli (1973) a décrit la préparation de l'arséniure CaAs dont l'étude structurale a été réalisée par L'Haridon et al. (1975) ; ce composé est très difficile à obtenir à l'état pur. Pour ces raisons, nous avons dû préparer des produits correspondant globalement aux compositions Ca_3As_2 et CaAs . Ils sont obtenus par chauffage à 700°C des éléments en proportions convenables, dans des tubes de silice scellés sous vide de 10^{-2} torr. Après plusieurs broyages suivis de recuits dans les mêmes conditions, nous récupérons des poudres qui présentent à l'analyse chimique un rapport Ca/As égal à $3/2$ ou 1 respectivement.

g) Les gallates :

Leur préparation s'effectue par chauffage, entre 900 et 1100°C pendant 24 heures, en tube de silice scellé sous vide, de mélanges en quantités stoechiométriques des deux oxydes binaires.

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES -

a) Techniques expérimentales :

La plupart des binaires utilisés pour les mélanges, sensibles à l'humidité atmosphérique, sont pesés et broyés au mortier d'agate dans une boîte à gants. Nous avons essentiellement utilisé pour nos synthèses des tubes de silice scellés sous vide ou des tubes d'acier inoxydable 18/8 scellés sous atmosphère d'azote ; ces tubes sont chargés puis ouverts après réaction, dans la boîte à gants. Cette technique des tubes scellés présente l'avantage

d'empêcher l'oxydation dans le cas des nitrures par exemple. Quelques réactions ont cependant été effectuées en nacelle, sous courant d'ammoniac ou sous azote, les traces d'eau présentes dans NH_3 étant éliminées comme il a été indiqué précédemment. Lorsqu'on travaille dans des nacelles, celles-ci, contenant les mélanges convenables, sont transportées en récipients étanches et introduites rapidement sous courant d'azote sec dans le tube laboratoire.

b) Analyses chimiques :

- Azote

Il est dosé par déplacement en présence de soude. L'hydrolyse ménagée que nécessitent nos produits a lieu dans un appareil qui, chargé en boîte à gants, permet ensuite le passage d'un courant d'azote saturé d'humidité.

- Magnésium, Calcium, Gallium

Par complexométrie à l'EDTA à pH 10 en présence de noir d'ériochrome T on dose quantitativement l'ensemble $\text{Mg} + \text{Ga}$ ou $\text{Ca} + \text{Ga}$. En abaissant le pH à 4,5, on peut doser le gallium par retour au moyen d'une solution de sulfate de zinc N/10 (indicateur : dithizone).

Le magnésium est donc obtenu par différence.

Le calcium est dosé, quant à lui, par spectrophotométrie d'absorption atomique à $\lambda = 4227 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Cette méthode nécessite un étalonnage préalable de l'appareil à l'aide de solutions titrées. La précision est de l'ordre de 1 %.

c) Analyse radiocristallographique :

Nous utilisons la méthode de Debye-Scherrer avec la radiation $\text{K}\alpha\text{-Cu}$. Nos échantillons sont placés en tubes capillaires de verre Pyrex ou Lindemann emplis en boîte à gants.

P R E M I E R E P A R T I E

CHAPITRE I

LA NITRURATION DU CALCIUM

Des composés binaires azotés du calcium sont connus depuis fort longtemps. Les premiers travaux concernant Ca_3N_2 sont dus à Maquenne (1892-1893) et Moissan (1898-1899). Depuis lors, les très nombreux mémoires publiés sur ce sujet (Gmelins) peuvent se diviser en deux groupes. Les premiers traitent surtout de la cinétique de la réaction. Les plus récentes publications en ce domaine sont celles de Chandrasekaraiah et al. (1961) et de Streiff (1967). Ce dernier auteur a étudié systématiquement l'influence du traitement de la surface métallique et l'importance que peut avoir la présence de traces d'eau, d'oxygène ou d'ammoniac dans l'azote. Il résulte de ce travail que la vitesse de réaction est gouvernée par deux lois différentes avec changement de régime à 650°C.

Les mémoires du second groupe décrivent plusieurs variétés de nitrure de calcium dont l'existence dépend de la température de préparation.

Pour notre part, nous avons constaté que du calcium très pur présentait une inertie beaucoup plus grande vis à vis de l'azote que lorsqu'il est légèrement souillé d'impuretés. La nitruration devient plus

difficile et surtout incomplète à 800°C. Il s'avère nécessaire d'effectuer un broyage suivi d'une nouvelle nitruration. Cette technique présente l'inconvénient de favoriser l'oxydation par suite de l'état divisé du nitrure de calcium.

Pour résoudre ce problème, nous avons donc effectué nos manipulations en présence de sodium. Il ne donne pas lui-même de nitrure mais il rend le calcium beaucoup plus réactif par formation d'un alliage qui se détruit par la suite. Le sodium s'élimine alors par volatilisation. De plus, les températures habituelles de nitruration, indiquées par Streiff (1967), se trouvent nettement abaissées. Le seuil de formation de $\text{Ca}_3\text{N}_2\alpha$ donné par tous les auteurs est en effet 650°C or, dans nos manipulations, nous avons détecté la présence de $\text{Ca}_3\text{N}_2\alpha$ par analyse radiocristallographique dès 400°C. Cette méthode présente donc l'avantage de fournir un composé pur et plus réactif puisque préparé à plus basse température.

En suivant ainsi la nitruration du calcium en fonction des conditions opératoires, nous avons pu mettre en évidence par analyse radiocristallographique deux autres nitrures, Ca_2N et $\text{Ca}_3\text{N}_2\beta$.

I - LE NITRURE Ca_2N -

Ce nitrure est assez mal connu, Keve et al. (1968) en ont déterminé la structure avec un cristal fourni par Ahmad et Tomlinson mais ces auteurs n'ont rien publié de leurs recherches ni de leur méthode de préparation. Nous avons retrouvé ce composé pour la première fois, lors d'une préparation de Ca_4SiN_4 à partir d'un mélange de Ca_3N_2 et Si_3N_4 en proportions convenables chauffé à 1050°C. Ca_2N se présentait sous la forme d'un

bloc de cristaux vert foncé condensé à l'extrémité d'un tube d'acier inoxydable dans lequel avait été effectuée la réaction.

Au cours de la nitruration du calcium, nous avons retrouvé pour la deuxième fois Ca_2N mais à une température assez inattendue car relativement basse.

La manipulation est réalisée en nacelle de fer emplie de grains de calcium sur lesquels sont déposés quelques petits morceaux de sodium. L'azote est introduit après un chauffage préalable sous vide dynamique. Le seuil de la réaction déterminé par le début d'absorption visible au manomètre à mercure se situe aux environs de 400°C . Après chauffage pendant 12 à 14 heures à cette température, les grains présentent une surface noire. La réaction est complète. L'analyse radiocristallographique permet d'identifier le nitrure Ca_2N pur.

Sous azote, Ca_2N ainsi préparé est stable jusqu'à 600°C . Entre 600 et 800°C on observe une absorption du gaz conduisant au nitrure de calcium α selon :



II - LE NITRURE DE CALCIUM β -

Entre 200 et 650°C , l'action de l'azote sur le calcium fournit un nitrure également mal connu, bleu foncé ou noir selon les auteurs. C'est le nitrure $\text{Ca}_3\text{N}_2\beta$.

Franck et al. (1933) le considèrent comme quadratique, avec les paramètres suivants :

$$a = 8,10 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 11,05 \text{ \AA}$$

mais ils indiquent que son diagramme peut aussi être indexé dans le système hexagonal.

Pour Hartmann et al. (1934) le nitrure préparé à 300°C est pseudo-hexagonal avec les paramètres :

$$a = 3,553 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 4,11 \text{ \AA}$$

Cependant, aucun diagramme Debye-Scherrer n'a été publié et les caractéristiques radiocristallographiques ne sont justifiées nulle part.

Récemment, Streiff (1967) a cité l'article de Franck sans y ajouter d'autres détails et sans l'appuyer d'arguments nouveaux, $\text{Ca}_3\text{N}_2\beta$ que nous avons préparé en quantités importantes a été obtenu selon la technique utilisée pour Ca_2N à l'exception du fait que le sodium n'était pas en contact avec le calcium mais lui était juxtaposé. Le calcium absorbe l'azote vers 400°C et après 12 à 14h de chauffage, le produit obtenu, pulvérisé au broyeur type Dangoumaud, est noir. Il est caractérisé par son diagramme Debye-Scherrer reproduit au tableau I. Son analyse chimique donne :

Calculé % : Ca 81,11 N 18,88

Trouvé % : Ca 80,56 N 18,05

Les intensités des raies de diffraction ont été mesurées par planimétrie à partir des enregistrements effectués avec un compteur proportionnel en utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre. Nous avons utilisé une plaque de beryllium ($e = 0,2 \text{ mm}$) afin de protéger le produit de l'humidité

TABLEAU I

N°	h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I _o
1	1 0 2	4,49	4,56	7
2	1 1 3	3,10	3,10	6
3	2 2 1	2,77	2,77	20
	0 0 4		2,76	
4	3 0 0	2,70	2,70	100
5	3 1 0	2,56	2,56	5
6	2 2 3	2,254	2,261	7
	3 2 0		2,247	
7	1 1 5	2,067	2,062	28
8	4 0 0	2,008	2,025	7
	4 0 1		1,992	
9	0 0 6	1,824	1,842	3
	4 2 0		1,811	
10	4 2 1	1,786	1,787	24
	4 0 6		1,796	

N°	h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I _o
11	4 1 3	1,729	1,733	4
	4 2 2		1,721	
12	5 1 0	1,587	1,589	19
	5 0 2		1,555	
13	4 3 2	1,544	1,555	4
	1 0 7		1,549	
	3 1 6		1,495	
14	4 0 5	1,497	1,493	10
	5 2 0		1,504	
	5 3 0		1,389	
15	4 4 2	1,386	1,386	11
	5 2 3		1,392	
	2 2 7		1,382	

atmosphérique. Les valeurs utilisées sont les moyennes des différents enregistrements. Dans ce cas, les raies n° 9, 10 et 11 du diagramme sont masquées par les raies de diffraction du beryllium. Leurs intensités ont été évaluées par comparaison avec celles des autres raies sur les clichés photographiques.

Le diagramme a pu être indexé dans un système quadratique avec les paramètres $a = 8,10 \text{ \AA}$; $c = 11,05 \text{ \AA}$ comme l'avaient indiqué Franck et al. (1933); il est, par contre, impossible de l'indexer dans le système pseudo-hexagonal de Hartmann et al. (1934) avec $a = 3,553 \text{ \AA}$ et $c = 4,11 \text{ \AA}$.

Signalons que les raies les plus intenses s'indexent dans un système hexagonal type anti La_2O_3 avec les paramètres suivants :

$$a = 3,55 \text{ \AA} \qquad c = 5,54 \text{ \AA}$$

Il s'agit vraisemblablement d'une surstructure. L'absence de monocristaux ne nous a pas permis de confirmer cette hypothèse.

CHAPITRE II

ETUDE DE SYSTEME M-Ga-N

De nombreux composés ternaires mettant en jeu un métal de transition, le gallium et l'azote ont été décrits dans la littérature ; ces phases s'apparentent aux alliages, l'azote y intervenant généralement pour stabiliser un type structural déterminé. Un seul nitrure double contenant du gallium était jusqu'à présent connu, Li_3GaN_2 . Il a été préparé par Juza et al. (1948) par action à 600°C de l'azote sur l'alliage de composition Li_3Ga . Le seuil de réaction se situe à 400°C . Les nitrures simples Li_3N et GaN ne donnent lieu, d'après les auteurs, à aucune combinaison. Du fait de l'inertie chimique du nitrure de gallium, il est préférable de le faire réagir avec des nitrures ioniques. Nous avons choisi ceux des éléments de la colonne II et nous avons commencé notre travail avec le nitrure de magnésium.

I - LE SYSTEME Mg-Ga-N

1) - Préparations

Nos premières expériences, effectuées en nacelle d'alumine à

différentes températures nous ont permis de situer le seuil de la réaction entre les deux nitrures aux environs de 900°C c'est-à-dire à une température où la sublimation du nitrure de gallium et surtout du nitrure de magnésium deviennent notables. Dans ces conditions, le nitrure double obtenu est souillé de quantités plus ou moins importantes de nitrure de gallium tandis qu'on récupère dans les parties froides de l'appareil Mg_3N_2 , GaN, voire même un peu de nitrure double sublimé ou provenant d'une combinaison des nitrures simples en phase gazeuse.

Cette technique ne pouvant nous permettre d'identifier avec précision le composé, nous avons opéré en tubes de silice scellés sous vide de 10^{-2} torr. Nous avons chauffé dans les conditions exposées ci-dessus pendant 48 heures à 900°C un mélange pulvérulent (1 gramme environ) correspondant au rapport $\text{Mg}_3\text{N}_2/\text{GaN} = x = 1$. A cette température, l'attaque superficielle de la silice par le nitrure de magnésium est encore très faible. Elle est cependant suffisante pour que subsiste à l'analyse radiocristallographique, à côté des raies de diffraction nouvelles, les raies caractéristiques du nitrure de gallium en impureté. Le nouveau composé obtenu est un nitrure double que nous avons formulé Mg_3GaN_3 . Malgré la présence d'un excès de Mg_3N_2 dû à l'augmentation de la valeur de x jusqu'à 1,5 nous n'avons pas réussi à obtenir la disparition des dernières traces de GaN libre. L'élimination de cet excès de Mg_3N_2 est impossible par voie chimique. Nous avons envisagé en effet de laver le produit par une solution saturée de chlorure d'ammonium dans l'alcool absolu, technique utilisée par Guyader pour purifier CaGeN_2 ; le nitrure double se détruit dans ces conditions en même temps que Mg_3N_2 .

Nous avons aussi envisagé d'améliorer les conditions réactionnelles, en utilisant les mixtes initiaux préalablement pastillés sous 10 tonnes/cm². Cette méthode n'est pas bonne car elle provoque un accroissement du taux des impuretés ; la pression entraîne l'apparition de gallium élémentaire qui semble ensuite empêcher la progression normale de la réaction entre les deux nitrures. Cette apparition de gallium intervient aussi par élévation de la température de réaction au delà de 950°C. En effet l'augmentation de la pression de vapeur de GaN provoque une dissociation partielle. Cette augmentation de pression possède la même influence inhibitrice vis à vis de la réaction (I).

Ces observations confirment celles qui ont été effectuées par plusieurs auteurs (Munir 1963, Munir et al. 1965, Schoonmaker et al. 1965) au cours d'études systématiques de la stabilité du nitrure de gallium.

Mg₃GaN₃ est une poudre gris-vert obtenue selon :



et caractérisée par un diagramme Debye-Scherrer original (Tableau III).

2) - Propriétés et analyses

Les analyses chimiques ont été effectuées avec des produits contenant quelques traces de GaN. Ce dernier résistant aux acides, nous pouvons facilement l'éliminer par filtration après attaque par l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Le nitrure de gallium est récupéré et pesé ; il est tenu compte de la masse trouvée dans l'expression des résultats. Les éléments sont dosés par les méthodes indiquées au début de ce mémoire.

TABLEAU II

d Å	I/I ₀	d Å	I/I ₀
8,58	35	1,70	85
4,29	20	1,67	5
2,91	75	1,58	5
2,85	80	1,56	25
2,66	20	1,46	15
2,55	55	1,43	5
2,29	100	1,41	10
2,17	30	1,37	15
2,14	60	1,35	5
1,94	15	1,33	45
1,84	30	1,28	5
1,72	5	1,25	5
		1,23	5

Voici les résultats de l'analyse d'un produit brut :

GaN 2 %.

Mg₃GaN₃ calculé % Mg 39,50 Ga 37,75 N 22,75

trouvé % 39,45 36,95 21,75

Mg₃GaN₃ est sensible à l'humidité atmosphérique qui libère l'azote comme

ammoniac. L'hydrolyse dans l'eau distillée est complète après quelques jours.

La réaction avec l'oxygène a été suivie par thermogravimétrie. Elle commence vers 600°C et conduit à 900°C à un mélange constitué d'oxyde de magnésium et de gallate MgGa_2O_4 selon



La variation de masse observée est en excellent accord avec la variation calculée d'après cette réaction.

Au cours de cette dernière nous n'avons noté la formation d'aucun composé intermédiaire.

Mg_3GaN_3 est le seul composé ternaire existant dans le système Mg_3N_2 -GaN. Par chauffage de mixtes pour lesquels $x > 1$ on obtient un mélange de nitrure double et de nitrure de magnésium excédentaire.

De même, avec $x < 1$ on obtient un mélange de nitrure double et de nitrure de gallium.

Il ne semble pas, d'après nos résultats, que Mg_3GaN_3 donne des solutions solides même limitées avec l'un ou l'autre des nitrures binaires.

II - LE SYSTEME Ca-Ga-N -

L'étude du système Mg_3N_2 - GaN nous ayant conduit à la mise en évidence d'un nitrure double à caractère salin formulé Mg_3GaN_3 nous avons étendu notre travail à l'élément suivant dans la colonne : le calcium. Bien que le magnésium s'écarte de la série des métaux alcalino-terreux, nous pouvions espérer une certaine analogie entre les deux systèmes, les nitrures de calcium et de magnésium étant isostructuraux. De plus, la grande réactivité du nitrure de calcium nous laissait espérer l'obtention de nouveaux

nitrures ternaires. En fait, s'il existe bien de nouveaux composés, ce système s'est avéré totalement différent du précédent et son étude beaucoup plus complexe. Trois différences essentielles apparaissent :

- Nous avons mis en évidence trois composés alors qu'il n'en existait qu'un seul dans le système $\text{Mg}_3\text{N}_2 - \text{GaN}$

- Deux d'entre eux, n'appartiennent pas à la coupe $\text{Ca}_3\text{N}_2 - \text{GaN}$ du système ternaire car ils sont déficitaires en azote : ce sont plutôt des alliages azotés.

- Enfin, l'apparition dans les mélanges réactionnels de quantités plus ou moins importantes d'alliages binaires tels que $\text{CaGa}_{1,92}$, $\text{CaGa}_{2,07}$ et CaGa_4 signalés par Bruzzone (1966), rend particulièrement difficile l'identification des phases. Ces alliages interviennent uniquement pour les compositions les plus riches en gallium dès que le rapport $\text{Ca/Ga} = x$ devient inférieur à 3.

L'étude du système a été effectuée pour des rapports Ca/Ga allant de 9 à $1/2$. Elle nous a permis de mettre en évidence trois composés formulés $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$, $\text{Ca}_6\text{Ga}_2\text{N}_5$ et CaGaN . Ils sont obtenus par chauffage à 875°C de mixtes $\text{Ca}_3\text{N}_2 - \text{GaN}$ en proportions convenables dans des tubes d'acier inoxydable scellés sous atmosphère d'azote ou le plus souvent dans des tubes de silice scellés sous vide de 10^{-2} torr. Le seuil de la réaction se situe vers 800°C . Ces composés peuvent être obtenus par chauffage en nacelle des mixtes placés sous atmosphère d'azote mais des modifications de compositions interviennent à cause de la sublimation notable de Ca_3N_2 à cette température et gênent l'identification. Nous avons dû abandonner cette dernière technique.

1) - $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$

Pour des mélanges correspondant au rapport $\text{Ca}/\text{Ga} = 7$ nous obtenons un premier composé qui a été formulé " $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$ " par isotypie avec un composé analogue du fer décrit par Motte (1970). Lorsque Ca/Ga est supérieur à 7 nous n'obtenons qu'un mélange de nitrure de calcium α et de cette phase. Ce produit est caractérisé par un diagramme Debye Scherrer original (Tableau III). Dans ce tableau nous montrons l'isotypie entre $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$ et $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$. Ce composé de couleur brun rougeâtre analogue à celle de $\text{Ca}_3\text{N}_2 \alpha$, est hygroscopique et doit être manipulé en boîte à gants. L'analyse chimique a été effectuée pour un seul élément, (l'azote) et a conduit aux résultats suivants :

	1er dosage	2e dosage
% azote ammoniacal trouvé	15,41 %	15,8 %
% azote calculé	18,46 %	

Ces chiffres montrent donc que tout l'azote du produit ne se transforme pas en azote ammoniacal ce qui confirme les résultats obtenus par Motte (1970). Celui-ci dans ses analyses récupère environ 10 % de l'azote total sous forme d'azote moléculaire.

Une thermolyse du produit effectuée sous oxygène, le transforme en oxydes CaO et CaGa_2O_4 ce qui permet une détermination meilleure et indépendante de l'azote total, ce dernier étant remplacé entièrement par l'oxygène. Nous avons obtenu ainsi 18,3 % d'azote.

Voici nos résultats comparés à ceux trouvés par Motte pour le composé du fer.

	% azote ammoniacal	% azote total	% théorique
$\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$	17 %	18,21 %	19,10 %
$\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$	15,8 %	18,3 %	18,46 %

TABLEAU III

Comparaison des diagrammes de $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$ et de $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$

$\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$		$\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$		
I/I_0	$d_{\text{obs}} \text{ (Å)}$	$d_{\text{obs}} \text{ (Å)}$	I/I_0	h k l
m	6,1	6,103	f	0 0 1
TF	4,09	4,037	F	1 $\bar{2}$ 1
		3,111	tf	0 6 0
m	3,06	3,051	f	0 0 2
		3,017	m	2 $\bar{2}$ 0
F	2,74	2,698	m	2 1 1
m	2,67	2,657	m	1 $\bar{2}$ 2
TF	2,495	2,474	TF	2 4 0
F	2,195	2,181	F	0 8 1
m	2,036	2,014	m	1 6 2
		1,937	tf	2 7 0
f	1,958	1,922	m	2 4 2
		1,906	tf	3 3 0
f	1,823	1,824	f	3 4 0
		1,799	m	2 $\bar{9}$ 0
tf	1,712			2 $\bar{1}$ 3
tf	1,578			3 4 2
m	1,527	1,5257	f	0 0 4
		1,5223	f	2 $\bar{6}$ 3
m	1,505	1,4850	f	4 $\bar{3}$ 1
tf	1,472	1,4550	f	2 9 2
f	1,422	1,4060	f	2 $\bar{8}$ 3
m	1,358	1,3445	f	3 $\bar{6}$ 3
m	1,333			4 3 2
f	1,171			3 $\bar{6}$ 4

Nous avons montré qualitativement que ce produit possédait une conductibilité électrique qu'on pouvait peut être expliquer par une légère non stoechiométrie.

Motte a indexé le spectre de diffraction X de $\text{Ca}_{21}\text{Fe}_3\text{N}_{17}$ à l'aide d'une maille monoclinique de paramètres :

$$\begin{array}{lll} a = 6,2081 \text{ \AA} & b = 18,7425 \text{ \AA} & c = 6,1030 \text{ \AA} \\ \alpha = 90^\circ & \beta = 90^\circ & \gamma = 95,1793^\circ \end{array}$$

Par analogie, nous avons également déduit pour $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$ une maille monoclinique de paramètres :

$$\begin{array}{lll} a = 6,29 \text{ \AA} & b = 18,94 \text{ \AA} & c = 6,13 \text{ \AA} \\ & & \gamma = 95,3^\circ \end{array}$$

Cependant l'indexation de Motte ne semble pas univoque pour certaines raies ce qui empêche d'obtenir une excellente précision pour la détermination des paramètres.

2) - $\text{Ca}_6\text{Ga}_2\text{N}_5$

Si nous enrichissons les mélanges en nitrure de gallium, pour un rapport atomique $\text{Ca}/\text{Ga} = 3$ nous obtenons un nouveau composé que nous avons formulé $\text{Ca}_6\text{Ga}_2\text{N}_5$. Pour des valeurs du rapport Ca/Ga comprises entre 7 et 3 nous observons un domaine biphasé. Ce produit, de couleur gris noir est obtenu comme le précédent : chauffage à 875°C pendant 24 heures, en tubes d'acier inoxydable 18/8 scellés sous atmosphère d'azote ou en tubes de silice scellés sous vide, de mélanges en proportions convenables.

Il est sensible à l'humidité et doit être manipulé en boîte à gants. Son analyse chimique révèle un taux d'azote ammoniacal de 13,22 %. Son ther-

mogramme effectué sous oxygène nous donne comme indiqué précédemment le taux d'azote total. Il est égal à 15,55 % (Prise d'essai 108,4 mg - Prise de poids expérimentale 17,3 mg).

% azote calculé pour Ca_3GaN_3	18,11 %
% azote trouvé sous forme ammoniacale	13,22 %
% azote total trouvé	15,55 %

Ce pourcentage d'azote correspond à la formule $\text{Ca}_6\text{Ga}_2\text{N}_5$ pour laquelle on calcule un taux théorique de 15,56 % s'accordant exactement avec la valeur trouvée.

La prise de poids calculée est de 17,8 mg donc en bon accord avec l'expérience.

La réaction avec l'oxygène débute à 600°C. Le terme final est un mélange d'oxyde de calcium et de gallate CaGa_2O_4 selon :



Il n'existe pas de composé intermédiaire

$\text{Ca}_6\text{Ga}_2\text{N}_5$ est caractérisé également par analyse radiocristallographique ; son diagramme Debye-Scherrer original est donné par le tableau IV.

Nous avons vérifié qualitativement que ce composé possède comme $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$ une conductibilité électrique. Cette propriété montre que $\text{Ca}_6\text{Ga}_2\text{N}_5$ bien qu'ayant un rapport Ca/Ga identique à Mg/Ga dans Mg_3GaN_3 , est très différent de ce dernier. Il s'apparente plutôt aux alliages azotés qu'aux nitrures doubles.

3) - CaGaN

En poursuivant l'enrichissement en nitrure de gallium dans les mélanges initiaux, nous avons pu montrer par analyse radiocristallographique

TABLEAU IV

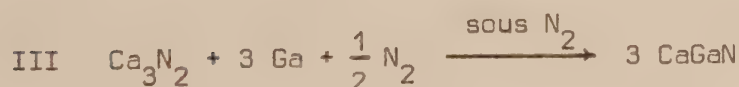
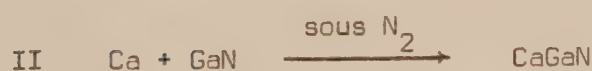
d (Å)	I/I ₀
7,17	m
5,20	mf
4,41	mf
4,25	F
4,09	ttf
3,78	mf
3,59	ttf
3,26	ttf
3,00	f
2,885	f
2,792	TF
2,718	TF
2,596	F
2,442	TF
2,398	mF
2,276	m
2,188	mF
2,139	ttf

d (Å)	I/I ₀
2,098	ttf
1,949	tf
1,892	tf
1,857	mF
1,814	ttf
1,774	mF
1,705	m
1,629	m
1,528	f
1,502	f
1,479	tf
1,465	tf
1,455	f
1,440	m
1,392	m
1,336	ttf
1,288	f
1,263	tf

qu'il existait une troisième phase, Celle-ci apparaît en quantité de plus en plus importante lorsque la valeur du rapport Ca/Ga varie de 3 à 1. On détecte en outre la présence de $\text{Ca}_6\text{Ga}_2\text{N}_5$ et d'alliage $(\text{CaGa}_{1,92})$.

L'étude étant effectuée à partir du mélange de deux nitrures binaires en proportions convenables en tubes scellés, nous pensions donner à ce composé la formulation $\text{Ca}_3\text{Ga}_3\text{N}_5$, pour laquelle la valence normale de chaque élément est respectée. Cependant, la perte notable d'azote constatée lors de l'ouverture des tubes nous a obligé à réviser cette dernière. Le composé étant relativement pauvre en azote, on pouvait envisager l'existence d'autres méthodes pour sa préparation. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait réagir du gallium métal sur du Ca_3N_2 placé en nacelle sous atmosphère d'azote. Nous avons obtenu un produit de couleur or dont l'analyse chimique, comme nous le verrons plus loin, a montré qu'il s'agit de CaGaN . Nous avons vérifié de même que la réaction du calcium métallique avec du nitrure de gallium pouvait conduire également à CaGaN .

Nous avons donc finalement trois modes de préparation de ce composé :



La première est effectuée à 875°C en tube d'acier inox 18/8 scellé sous atmosphère d'azote. En tube de silice et sous vide, le nitrure est souillé de $\text{CaGa}_{1,92}$ en quantité appréciable due à la décomposition partielle de CaGaN comme nous le verrons plus loin. Les deux autres réactions sont effectuées en nacelle d'alumine sous courant d'azote à des températures allant de 800 à 1000°C. La réaction II se rapproche beaucoup de la première puisque le calcium se nitrure dès 650°C. Si on l'effectue sous vide, elle conduit aussi à la formation d'alliage $\text{CaGa}_{1,92}$. Dans ce cas, l'hétérogénéité du milieu s'ajoute à l'action du vide pour provoquer l'apparition de l'alliage $\text{CaGa}_{1,92}$.

La réaction III constitue la méthode de préparation la meilleure car elle nous a permis d'obtenir des agrégats assez compacts de monocristaux dont l'éclat et la couleur rappellent ceux de l'or.

L'étude structurale qui en a été effectuée, fera l'objet d'un prochain chapitre. CaGaN cristallise dans le système quadratique avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a = b &= 3,570 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c &= 7,558 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{Å}} \end{aligned}$$

(les écarts-types sont indiqués entre parenthèses)

Il est pratiquement impossible d'obtenir CaGaN rigoureusement exempt d'alliage calcium-gallium. Cela est dû au comportement du gallium et à l'impossibilité pendant toute la durée de la réaction, de garder une masse homogène. Le gallium est impossible à obtenir sous forme pulvérulente et même si on l'introduit à l'état divisé au sein du nitrure de calcium, il s'agglomère très vite avant réaction puisqu'il fond à 29°5 et qu'il diffuse assez

facilement. Au moment de la réaction, nous avons donc des globules de gallium au sein du nitrure et la réaction se produit localement en présence d'un gros excès de métal. En contact direct avec Ca_3N_2 , il réagit pour donner CaGaN mais ce dernier réagit à son tour en présence de l'excédent de métal et donne un alliage.

CaGaN présente le diagramme Debye-Scherrer donné dans le tableau V. Il est faiblement sensible à l'humidité atmosphérique.

Son analyse chimique a donné les résultats suivants :

	Ca	Ga	N
calculé %	32,37	56,31	11,31
trouvé %	32,0	55,8	9,4

Le calcium, le gallium et l'azote ont été dosés selon les méthodes décrites au début de ce mémoire.

L'azote dosé sous forme ammoniacale représente 83,1 % de l'azote total. Déterminé par mesure du gain de masse lors de la réaction avec l'oxygène. Pour une prise d'essai de 109,1 mg, le gain de masse observé est de 22,6 mg pour un gain calculé de 22,9 mg, ce qui correspond à un taux d'azote de 11,5 %.

L'action de l'oxygène suivie par thermogravimétrie débute vers 650°C . Avec une vitesse de chauffage relativement élevée ($4^\circ/\text{mn}$) nous avons observé à 965°C une véritable combustion du produit. Aucun palier intermédiaire n'existe et le terme final est toujours un mélange d'oxyde de calcium et de gallate CaGa_2O_4 selon :



TABLEAU V

h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I ₀
0 0 1	7,5	7,56	m
1 0 1	3,22	3,23	tf
1 0 2	2,593	2,595	TF
1 1 0	2,523	2,525	TF
0 0 3		2,519	
1 1 1	2,395	2,394	f
1 0 3	2,058	2,058	m
0 0 4	1,889	1,889	f
2 0 0	1,784	1,785	F
2 0 1	1,737	1,737	tf
1 0 4	1,669	1,670	f
1 1 4	1,512	1,513	m
0 0 5		1,512	
2 1 2	1,471	1,471	F
2 0 3	1,457	1,456	tf
1 0 5	1,392	1,392	f
2 1 3	1,349	1,349	f
2 0 4	1,298	1,298	m
2 2 0	1,262	1,262	f
0 0 6		1,260	
2 1 4	1,220	1,220	tf

Sous vide entretenu de 10^{-5} torr, CaGaN se décompose dès 650°C avec perte d'azote et de calcium et formation des phases $\text{CaGa}_{1,92}$ et $\text{CaGa}_{2,07}$ ce qui explique que nous ayons trouvé ces phases dans les produits de la réaction I réalisée en tube de silice sous vide. Par contre, sous atmosphère d'azote, CaGaN est encore stable à la température de 1000°C . Nous avons observé qualitativement comme pour les précédents produits une conductibilité électrique non négligeable. Nous avons vérifié également qualitativement que cette conductibilité était bien de type métallique en protégeant notre produit par une membrane étanche. Cependant, par la suite, nous avons constaté qu'un recuit à 600°C sous atmosphère d'azote, d'une pastille auparavant conductrice, provoque un noircissement de celle-ci et une disparition de la conductibilité bien que le diagramme de poudre ne subisse aucune variation. Ces phénomènes sont actuellement en cours d'études.

Enfin, CaGaN réagit aussi bien avec le gallium qu'avec Ca_3N_2 ou GaN . Nous venons de voir que CaGaN se forme quelle que soit la quantité de Ca_3N_2 qui a été placée en présence de gallium.

En présence d'un excès de nitrure, si nous réhomogénéisons l'ensemble fourni par un premier chauffage, nous obtenons $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$ par réaction de CaGaN sur le Ca_3N_2 restant.

Nous avons vu lors de l'étude de la préparation de CaGaN que ce dernier réagit avec le gallium pour donner des alliages. Si l'excès de gallium est important, on obtient de façon prépondérante l'alliage CaGa_4 ainsi que l'a montré un de nos premiers essais de préparation de monocristaux que nous avons réalisé dans un bain fondu de gallium. Pour des rapports $\text{Ca/Ga} < 1$, le chauffage des mixtes CaGaN-GaN aussi bien que des mélanges $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-GaN}$ conduit à la formation de l'alliage CaGa_4 . Il semble donc que dans le système Ca-Ga-N , n'existent que les trois composés décrits précédemment.

III - LE SYSTEME Sr-Ga-N .

Dans la famille des alcalino-terreux, on a l'habitude de considérer que la chimie du strontium dérive de celle du calcium.

Si au niveau des dérivés azotés binaires, formulation et propriétés présentent des divergences et si la nitruration du strontium métallique ne conduit pas au nitrure ionique du type M_3N_2 comme Ca_3N_2 , par contre, les nitrures ternaires $SrSiN_2$ et Sr_4SiN_4 (Gaudé 1972) semblent confirmer l'analogie puisqu'on connaissait déjà $CaSiN_2$ et Ca_4SiN_4 (Laurent 1968) .

Notre travail étant consacré à l'étude de systèmes ternaires, nous pouvions espérer dégager des analogies comparables aux précédentes et il était surtout intéressant d'essayer d'obtenir $SrGaN$.

Les difficultés rencontrées dans l'étude du système $Ca_3N_2 - GaN$ dues en particulier à l'intervention des alliages calcium-gallium, sont accrues dans le cas du strontium par des problèmes d'identification intervenant pour les rapports $Sr/Ga \leq 3$.

Dans le binaire Sr - Ga, Bruzzone (1966) signale trois alliages: Sr_3Ga_2 , $SrGa_4$ et $SrGa_2$ mais omet de publier les diagrammes de poudre des deux premiers . Nous avons retrouvé le composé $SrGa_4$ mais le repérage de Sr_3Ga_2 dans un mélange est très malaisé .

D'autre part, l'impossibilité dans laquelle on se trouve d'obtenir Sr_3N_2 pur comme l'a indiqué Gaudé (1972) mais seulement un nitrure possédant un déficit d'azote de 12% environ, est une autre cause de la complexité de ce système . Le rapport Sr/N du nitrure de strontium est compris entre 1,6 et 1,8 . De plus, le chauffage aux environs de $700^{\circ}C$ sous azote de ce composé formulé Sr_aN_b conduit à la formation de SrN .

Nos manipulations ont généralement été effectuées en tubes de silice

contenant une pression partielle d'azote de 500 torr environ au départ ou en tubes d'acier inoxydable 18/8 avec une surpression en cet élément de l'ordre de 100 torr . Ceci est destiné à combler éventuellement le déficit en azote détecté lors de la préparation du nitrure de strontium .

Les expériences ont ici une durée inhabituelle, 4 jours environ voire plus de deux semaines pour les essais réalisés aux températures les plus basses . Nous avons effectué toute une série de manipulations à diverses températures depuis 640°C jusqu'à 850°C pour des mélanges correspondant à des rapports Sr/Ga compris entre 9 et $3/8$.

Le seuil de la réaction se situe vers 640°C . En effet à cette température, on peut facilement retrouver après 3 à 4 jours de chauffage le mélange des deux nitrures parfois accompagné de SrN dû à la transformation partielle de Sr_3N_2 sous azote .

Pour des compositions plus riches en Sr_3N_2 par exemple pour Sr/Ga de l'ordre de 4,5 , on observe une réaction très lente . L'apparition de raies nouvelles dans le diagramme de poudre se manifeste après une quinzaine de jours .

Pour des rapports Sr/Ga = 6 à 7 et une température de 680°C environ, la réaction est beaucoup plus rapide et l'analyse radiocristallographique révèle un composé nouveau isotype de $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$. Il s'agit du nitrure $\text{Sr}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$ dont le diagramme de poudre contient toujours quelques raies très faibles qu'on pourrait attribuer à Sr_3Ga_2 . Le tableau VI donne les distances interréticulaires caractéristiques de ce nitrure.

Pour un rapport Sr/Ga = 9 on obtient un mélange polyphasé de nitrure $\text{Sr}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$ accompagné de Sr_3N_2 et d'un peu de SrN .

Nous n'avons pas pu mettre en évidence d'autres composés bien qu'il

TABLEAU VI

$d_{\text{obs}} \text{ (Å)}$	I/I_o
6,50	tf
4,31	m
3,24	F
2,885	mF
2,818	m
2,637	TF
2,332	F
2,151	F
2,047	m

$d_{\text{obs}} \text{ (Å)}$	I/I_o
1,924	m
1,841	f
1,625	f
1,590	f
1,502	mf
1,439	f
1,415	f
1,365	f

semble exister une phase correspondant au rapport $\text{Sr}/\text{Ga} = 3$. La non reproductibilité des diagrammes X, notamment les variations d'intensité de leurs raies, ne nous a pas permis d'identifier ce produit.

L'élévation de la température de réaction conduisant, comme nous le verrons plus loin, à l'apparition en quantités notables des alliages décrits par Bruzzone, nous n'avons pu isoler d'autres phases dans la coupe $\text{Sr}_a \text{N}_b - \text{GaN}$;

A 850°C , toutes les manipulations conduisent invariablement aux alliages SrGa_4 et SrGa_2 avec parfois un peu de GaN en excès.

Pour des rapports Sr/Ga compris entre 1 et $3/5$, on obtient surtout SrGa_2 avec parfois un peu de SrGa_4 quand on approche de la limite inférieure. Pour des valeurs comprises entre $3/5$ et $3/8$, SrGa_4 prédomine.

Avec les mélanges les plus riches en GaN, les diagrammes de poudre révèlent la présence de ces deux composés dès 750°C , 700 voire 680°C dans certains cas. Le tableau VI bis résume nos principaux résultats concernant ce système.

Dans une autre série d'essais, nous avons tenté avec le nitrure de strontium la préparation qui appliquée à Ca_3N_2 conduit à CaGaN . La réaction du gallium sur le nitrure de strontium réalisée en nacelle sous atmosphère d'azote dans l'intervalle de température $600^\circ \text{C} - 730^\circ \text{C}$ et pour un rapport Sr/Ga voisin de 1, n'a fourni que des alliages et en particulier SrGa_4 et SrGa_2 .

Le composé SrGaN n'a donc pas pu être obtenu.

TABLEAU Vibis

Rapport Sr/Ga	T°C	Temps chauffage	Résultats
3/8	850°C	4 jours	SrGa_4
1/2	850°C	5 jours	$\text{SrGa}_4 + \text{SrGa}_2$
3/5	850°C	4 à 5 jours	SrGa_2
1	850°C	4 jours	SrGa_2
3/5	700°C	48 heures	$\text{SrGa}_2 + \text{GaN} + \text{SrN}$
1	700°C	4 jours	$\text{SrGa}_4 + \text{SrGa}_2$
7	700°C	4 jours	$\text{Sr}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17} + \text{Sr}_a\text{N}_b + \text{SrN}$
7	680°C	5 jours	$\text{Sr}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$
9	680°C	5 jours	$\text{Sr}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17} + \text{Sr}_a\text{N}_b + \text{SrN}$
7	680°C	48 heures	$\text{Sr}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17} + \text{Sr}_a\text{N}_b + \text{SrN}$ + GaN

CHAPITRE III

STRUCTURE DE CaGaN

La structure de CaGaN a été déterminée sur un monocristal isolé à partir d'agrégats cristallins obtenus lors de l'action du gallium métal sur Ca_3N_2 sous atmosphère d'azote.

I - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE -

L'examen des diagrammes obtenus selon les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession de Buerger montre que CaGaN cristallise dans le système quadratique. Les paramètres de la maille cristalline ont été affinés à partir des données du diagramme Debye-Scherrer en utilisant une méthode de moindres carrés :

$$a = b = 3,570 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{A}} \quad c = 7,558 \text{ (2) } \overset{\bullet}{\text{A}}$$

L'écart-type figure entre parenthèses.

La densité a été déterminée par la méthode de la poussée hydrostatique dans CCl_4 . Elle est égale à 4,29 et en bon accord avec la densité calculée ($d_{\text{calc.}} = 4,268$) pour un nombre d'unités formulaires par maille

$Z = 2$. La valeur trop élevée de la densité observée s'explique par la présence de traces de $\text{CaGa}_{1,92}$ dont la densité calculée est de 4,7. La symétrie observée sur les clichés de Laue, ainsi que les conditions d'extinction systématique (hka ; $h + k = 2n+1$) conduisent au groupe spatial $P 4/nmm-129$. Les intensités de 1130 pics de diffraction ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène et un monochromateur de graphite).

On a utilisé un balayage sur l'angle 2θ dont l'amplitude s est fonction de l'angle θ selon :

$$s = a + b \operatorname{tg} \theta \text{ (en}^\circ\text{)}$$

avec $a = 1$ et $b = 0,60$. Le fond continu est mesuré de part et d'autre durant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion. Après avoir effectué la moyenne des intensités des plans équivalents, on obtient 126 réflexions indépendantes non nulles qui sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand et al. (1957) modifiée par Forsyth et al. (1959) ; les valeurs utilisées sont celles de Moore (1963).

II - ETUDE STRUCTURALE -

La faible valeur du paramètre a ne permet pas de placer des atomes en position 2 (a) ou 2 (b) du groupe spatial, c'est-à-dire en :

$$0 \ 0 \ 0 \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \quad \text{et} \quad 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$$

En effet, dans ces conditions, la distance entre atomes de même

nature serait alors $2,524 \text{ \AA}$ donc trop courte. Tous les atomes se trouvent donc en position 2 (c) :

$$0, \frac{1}{2}, z \text{ et } \frac{1}{2}, 0, \bar{z}$$

Les coordonnées z ont été déterminées à partir d'une carte de Patterson tridimensionnelle. L'affinement de la structure a été effectué sur ordinateur C II 10070 en utilisant le programme SFLS 5 (Prewitt 1962). Les valeurs des coordonnées z de départ sont :

$$z_{\text{Ga}} = 0, \quad z_{\text{N}} = 0,333 \text{ et } z_{\text{Ca}} = 0,666$$

et on a affecté tous les atomes d'un facteur de température isotrope $B = 0,5 \text{ \AA}^2$.

Après affinement, on obtient un facteur résiduel $R = \Sigma |\Delta F| / \Sigma |F_o| = 0,060$. Cette valeur correspond aux paramètres suivants :

	x	y	z	B
Ga	0,00	0,50	0,0839(3)	0,52(4)
Ca	0,00	0,50	0,6503(6)	0,46(7)
N	0,00	0,50	0,330 (3)	0,4 (3)

Les écarts types figurent entre parenthèses. L'introduction des facteurs de température anisotropes n'influence pas de façon significative l'accord entre les valeurs observées et calculées des facteurs de structure. Le tableau VII donne la liste des facteurs de structure observés et calculés des différents plans h k l.

TABLEAU VII

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
2 0 0	152	146
4 0 0	79	83
4 4 0	48	53
5 1 0	57	62
3 1 0	112	104
2 2 0	132	114
4 2 0	73	74
3 3 0	81	78
1 3 1	31	29
2 2 1	37	33
1 2 1	15	15
0 2 1	40	39
0 1 1	21	20
1 1 1	50	42
4 0 1	20	21
0 0 1	37	47
0 0 2	18	22
1 0 2	124	127
2 0 2	20	20
3 0 2	79	79
5 0 2	41	46
4 1 2	58	59
2 1 2	109	96
1 1 2	23	21
2 2 2	18	17
3 2 2	73	68
5 2 2	39	41
4 3 2	46	46
2 4 3	28	29
1 4 3	34	35

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
0 4 3	30	32
1 5 5	25	28
3 4 5	30	31
2 4 5	32	33
1 4 5	38	38
0 4 5	36	38
0 3 5	48	49
1 3 5	48	47
2 3 5	45	43
3 3 5	36	36
2 2 5	54	51
1 2 5	60	56
0 2 5	51	61
0 1 5	60	67
1 1 5	68	67
0 0 5	66	75
0 0 6	29	32
1 0 6	20	22
2 0 6	26	26
3 0 6	17	17
4 1 6	15	14
3 1 6	18	18
2 1 6	19	19
1 1 6	29	29
2 2 6	22	21
3 2 6	16	16
1 1 7	76	78
2 4 7	44	45
1 4 7	18	19
0 4 7	50	50

TABLEAU VII (suite)

h k l	F _{obs.}	F _{calc.}
0 3 7	24	25
1 3 7	61	60
3 3 3	32	30
4 3 3	24	25
5 2 3	20	22
3 2 3	43	41
2 2 3	44	39
1 2 3	65	59
0 2 3	49	48
0 1 3	74	75
1 1 3	63	57
3 1 3	39	37
5 1 3	25	26
5 0 3	22	25
3 0 3	48	49
0 0 3	60	72
0 0 4	76	89
1 0 4	51	55
2 0 4	69	69
3 0 4	34	36
4 0 4	41	45
5 0 4	16	19
5 1 4	31	34
4 1 4	24	25
3 1 4	56	54
2 1 4	47	44
1 1 4	82	77
2 2 4	64	58
3 2 4	30	30
4 2 4	39	40
4 3 4	17	19
3 3 4	43	43
0 5 5	28	31
2 3 7	22	22

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
3 3 7	48	48
2 2 7	66	64
1 2 7	29	29
0 2 7	73	72
0 1 7	31	34
0 0 7	79	84
0 0 8	21	21
1 0 8	23	23
2 0 8	19	18
3 0 8	17	15
3 1 8	15	14
2 1 8	20	19
1 1 8	19	19
2 2 8	16	15
3 2 8	15	13
0 3 9	53	51
1 3 9	18	17
2 3 9	48	45
2 2 9	19	18
1 2 9	59	57
0 2 9	19	19
0 1 9	63	65
1 1 9	21	20
0 0 9	21	21
1 0 10	29	29
3 0 10	23	22
1 1 10	26	25
0 2 11	36	35
0 0 11	41	39
1 1 11	39	37
0 0 12	42	38

III - DESCRIPTION ET DISCUSSION -

La figure 1 représente une vue perspective de la structure ; la figure 2 en est une projection sur le plan (0 1 0). L'atome d'azote N est entouré octaédriquement par cinq atomes de calcium, quatre d'entre eux sont à une distance $2,529 \text{ \AA}$ (N-4Ca'), le cinquième se trouve à la distance $2,418 \text{ \AA}$ (N-Ca) et par un atome de gallium situé à la distance $1,863 \text{ \AA}$ (N-Ga).

Les distances N-Ca sont comparables à celles qui ont été déterminées dans les composés de type ionique suivants :

Ca_3N_2	(Laurent et al. 1968)	$2,46 \text{ \AA}$
Ca_2N	(Kevé et al. 1966)	$2,43 \text{ \AA}$
Ca_{11}N_8	(Laurent et al. 1969)	$2,30 \text{ \AA} < d < 2,50 \text{ \AA}$
CaGeN_2	(Maunaye et al. 1971)	$2,44 \text{ \AA}$

La distance N-Ga est notablement plus courte que celle que l'on observe dans GaN ($1,95 \text{ \AA}$) et Li_3GaN_2 ($1,95 \text{ \AA}$) (Juza et al. 1948). Cependant elle est très proche des distances N-Ga déterminées dans $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ (Molinié et al. 1973). Les atomes de calcium sont environnés par cinq atomes d'azote ; quatre d'entre eux (N') à la distance de $2,529 \text{ \AA}$ forment la base carrée d'une pyramide dont le sommet est occupé par le cinquième (N) à la distance de $2,418 \text{ \AA}$ (Fig. 2).

L'atome de gallium est également pentacoordiné, mais ses proches voisins sont un atome d'azote à la distance de $1,863 \text{ \AA}$ et quatre autres atomes de gallium (Ga') à la distance de $2,824 \text{ \AA}$. Les valeurs des distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau VIII.

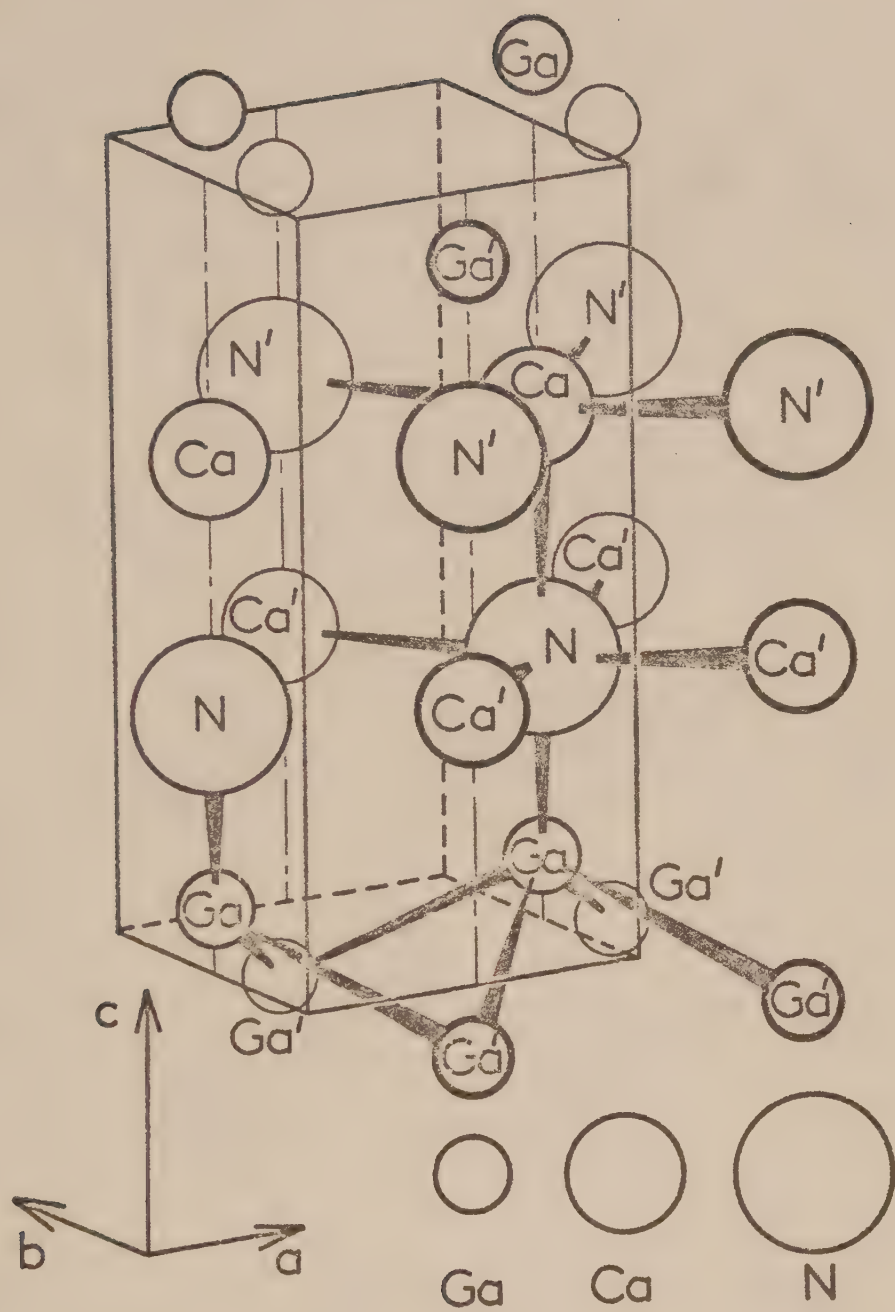


Fig1

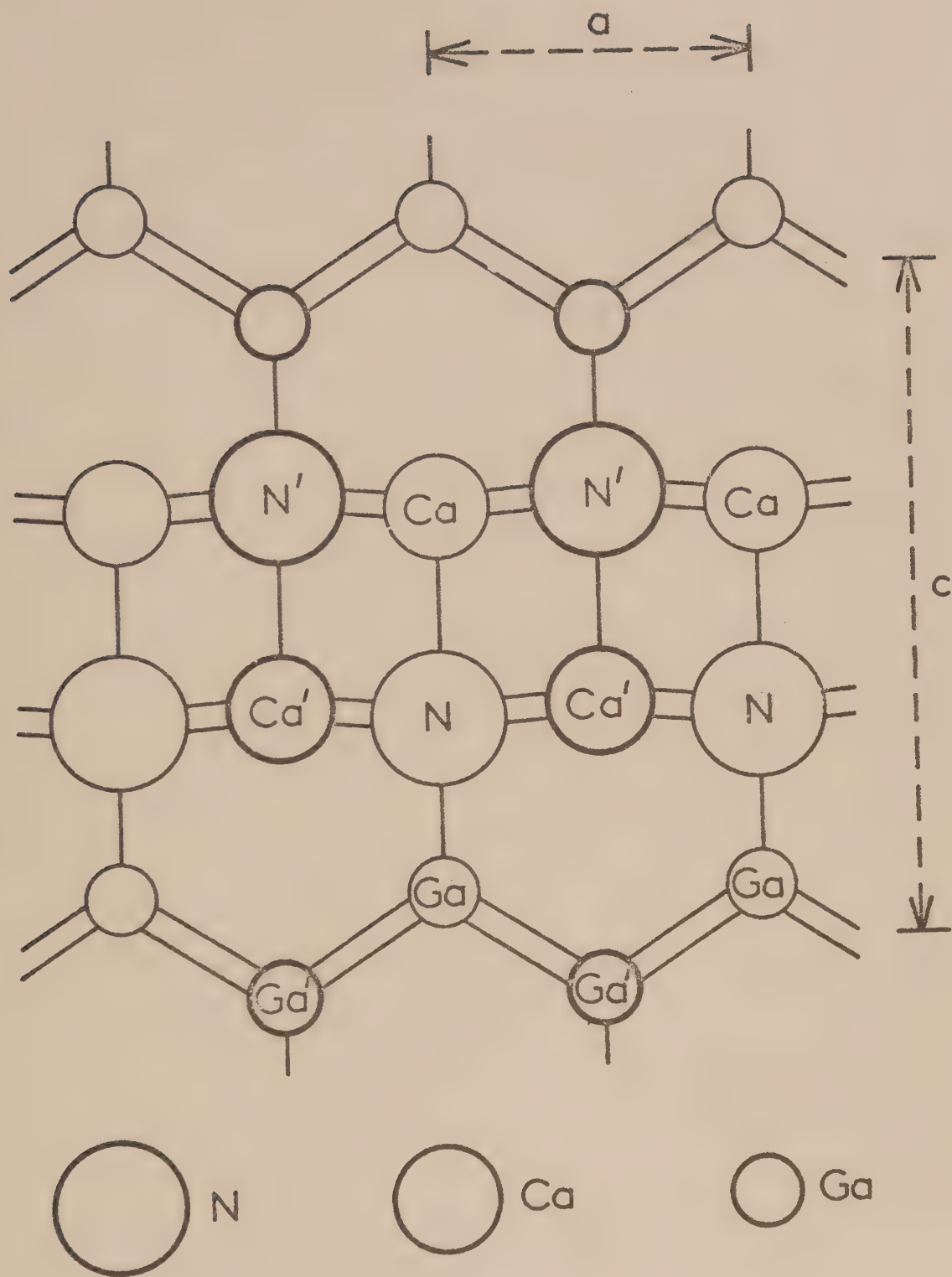


Fig 2

CaGaN est isotype du nitrure NbCrN décrit par Ettmayer (1971) puis par Jack et al. (1972). Ces auteurs le considèrent comme une phase métallique. Ils le décrivent comme un empilement d'atomes métalliques présentant une séquence -Nb-Nb-Cr-Cr- de type cubique centré déformé.

TABLEAU VIII

Valeurs des distances interatomiques exprimées en Å[°]

N-Ca'	2,529(1)	Ca-N'	2,529(1)
N-Ca	2,418(22)	Ca-N	2,418(22)
N-Ga	1,863(21)		
Ga-N	1,863(21)	Ca-Ca	3,570(1)
Ga-Ga'	2,824(1)	Ca-Ca'	3,396(4)
		Ca-Ga	3,276(5)
Ga-Ga	3,570(1)	Ca-Ga'	3,227(3)
Ga-Ca	3,276(5)		
Ga-Ca'	3,227(3)		

Les atomes d'azote s'insèrent dans ce réseau et occupent de façon ordonnée le sixième des sites octaédriques.

Le bon accord entre les distances Ca-N trouvées dans CaGaN et dans d'autres nitrures salins suggère que le calcium se trouve sous forme ionique. Par contre, on peut considérer que les atomes de gallium et d'azote sont engagés dans une structure lamellaire dans laquelle la distance Ga-Ga égale à 2,82 Å[°] explique les interactions métalliques entre ces atomes dont chacun, d'autre part, forme une liaison forte car très courte (1,863 Å[°]), avec l'azote voisin. Pour une longueur de liaison comparable Lucazeau et al. (1974) ont calculé une constante de force de 2,1 m dyne Å^{°-1} dans l'amidogallate de sodium.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'AMMONIAC SUR LES OXYDES DOUBLES CONTENANT DU GALLIUM

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les nitrures doubles contenant du gallium sont peu nombreux puisqu'au nitrure Li_3GaN_2 de Juza et al nous venons d'ajouter seulement Mg_3GaN_3 , les autres nitrures $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$, $\text{Sr}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$, $\text{Ca}_6\text{Ga}_2\text{N}_5$ et CaGaN devant plutôt être considérés comme des alliages azotés. Les diverses méthodes de préparation de ces composés présentent toutes des inconvénients.

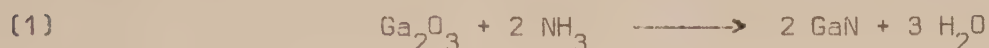
- La nitruration des alliages hormis le cas favorable décrit par Juza est souvent difficile en présence d'azote. Si l'on emploie l'ammoniac, on obtient des mélanges qui contiennent toujours du nitrure de gallium.

- L'action mutuelle de deux nitrures est limitée par la faible réactivité et l'instabilité de GaN dont la dissociation est accélérée sous l'influence de la pression.

- Les réactions entre le gallium et un nitrure ou GaN et un métal sont aussi malaisées comme le prouvent les difficultés que nous avons rencontrées dans la préparation de CaGaN .

Nous avons donc envisagé l'action de l'ammoniac sur les gallates comme une voie d'accès possible à de nouveaux nitrures doubles à caractère salin.

En effet, la formation de la liaison gallium-azote à partir de la liaison gallium-oxygène est aisée sous l'influence de l'ammoniac. Ainsi, la réaction :



constitue une des meilleures méthodes de préparation du nitrure comme nous l'avons vu au début de ce mémoire.

I - ACTION DE L'AMMONIAC -

Nous avons appliqué cette réaction à une série d'oxydes doubles dans lesquels le gallium est associé au magnésium, au zinc, au germanium ou à des métaux de transition. Ils sont préparés comme indiqué au début du mémoire par combinaison des oxydes binaires. Tous ces composés réagissent facilement avec l'ammoniac et cette propriété générale est due à la fragilité dans ces conditions de la liaison gallium-oxygène.

La nature des produits obtenus dépend essentiellement de la température à laquelle est effectuée la réaction.

A haute température, on aboutit au nitrure de gallium wurtzite accompagné de diverses impuretés.

Aux températures inférieures à 650°C, une nouvelle phase apparaît. Seuls certains gallates permettent de l'obtenir.

1) - Réactions à haute température

Entre 750 et 950°C, limite supérieure de nos expériences, il y a formation du nitrure de gallium de type wurtzite. L'analyse radiocristallographique des produits de réaction montre que GaN est accompagné de l'oxyde, du nitrure de l'autre métal ou même dans certains cas, du métal lui-même à l'état libre ou combiné comme alliage avec le gallium (par exemple Ni_3Ga dans

le cas de NiGa_2O_4). La nature de cette phase dépend de la réactivité vis à vis de l'ammoniac de l'oxyde métallique correspondant. Il subit une réduction accompagnée ou non de nitruration ou reste inerte comme MgO ou MnO . Ce dernier ne réagit en effet qu'à des températures supérieures à 800°C pour donner Mn_6N_5 .

Dans ces conditions, nous n'avons pu mettre en évidence aucun nitru-
re double même lorsque le métal associé au gallium dans l'oxyde donne facile-
ment des liaisons avec l'azote. Ainsi, avec Ga_4GeO_8 α , chauffé à $750-800^\circ\text{C}$
sous un fort débit gazeux (151/h) qui stabilise la liaison Ge-N, on observe
la réaction suivante :



qui donne seulement un mélange des deux nitrures simples.

Le tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus dans
ce domaine thermique.

Oxyde double	T°C de réaction	Produits de réaction
MgGa_2O_4	900	$\text{GaN} + \text{MgO}$
MnGa_2O_4	800	$\text{GaN} + \text{MnO}$
MnGa_2O_4	950	$\text{GaN} + \text{Mn}_6\text{N}_5$
Ga_4GeO_8	750	$\text{GaN} + \text{Ge}_3\text{N}_4^\beta$
Ga_4GeO_8	> 800	$\text{GaN} + \text{Ge}$
FeGaO_3	800	$\text{GaN} + \text{Fe}_3\text{N}$
NiGa_2O_4	900	$\text{GaN} + \text{Ni}_3\text{Ga}$

2) - Réactions aux températures inférieures à 750°C

Dans certains cas et en particulier avec le gallate de nickel ou les gallates de cuivre $\text{Cu}^{\text{I}}\text{GaO}_2$ et $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{O}_4$, le seuil de réaction avec l'ammoniac se situe à une température de l'ordre de 500 à 550°C. On n'obtient pas alors le nitrure de gallium habituel mais une phase nouvelle de type oxy-nitrure, très pauvre en oxygène. Il n'est pas possible de préparer ce produit à partir de l'oxyde de gallium, même en opérant dans des conditions de température voisines. Nous avons vérifié qu'un oxyde Ga_2O_3 chauffé sous courant d'ammoniac à 600°C c'est-à-dire à une température supérieure de 50°C au seuil thermique de la réaction, donne seulement le nitrure GaN hexagonal habituel.

Par contre, si dans Ga_2O_3 l'on substitue une faible proportion de gallium par du fer en chauffant un mélange en quantités convenables des deux oxydes M_2O_3 pour donner le composé $\text{Fe}_{0,2}\text{Ga}_{1,8}\text{O}_3$, on peut obtenir la nouvelle phase à 750°C c'est-à-dire à une température à laquelle se forme habituellement le nitrure hexagonal.

Nous avons effectué avec divers gallates un ensemble d'expériences dont les conditions et les résultats sont consignés dans le tableau suivant, la phase nouvelle y étant désignée par X.

Oxyde double	T°C de réaction	Produits de réaction
FeGaO_3	600°C	$\text{X} + \text{Fe}_3\text{N} + \epsilon\text{Fe}_4\text{N}$
$\text{Fe}_{0,2}\text{Ga}_{1,8}\text{O}_3$	750°C	$\text{X} + \text{Fe}_3\text{N}$
ZnGa_2O_4	550°C	$\text{X} + \text{Zn (volatil)}$
CuGa_2O_4	550°C	$\text{X} + \text{Cu}$
CuGaO_2	550°C	$\text{X} + \text{Cu}$
NiGa_2O_4	550°C	$\text{X} + \text{Ni}_3\text{Ga}$

Comme précédemment, le dérivé X du gallium n'est pas pur mais toujours accompagné d'un autre nitrure ou du métal à l'état libre si son affinité pour l'azote et la stabilité de son nitrure sont insuffisantes à moins que ne se forme un alliage comme Ni_3Ga .

On pourrait peut-être expliquer le comportement de ces gallates en tenant compte de leurs enthalpies de formation si celles-ci étaient connues. Il est néanmoins possible d'établir une correspondance entre les résultats que nous avons obtenus et les enthalpies de formation des oxydes M_xO_y (M étant le métal présent avec le gallium dans les gallates de départ).

Nous avons rassemblé dans le tableau IX les valeurs de ΔH rapportées à un atome d'oxygène pour les différents oxydes.

Ils se divisent en deux catégories selon que la zone thermique compatible avec une action de l'ammoniac recouvre ou non le domaine dans lequel peut se former la phase X.

La limite se trouve au voisinage de 85-90 kcal/at.O

TABLEAU IX

Oxydes doubles	Oxydes simples	$\Delta H^\circ f/at.O$
$MgGa_2O_4$	MgO	- 144
$MnGa_2O_4$	MnO	- 93
$ZnGa_2O_4$	ZnO	- 85
$FeGaO_3$	Fe_2O_3	- 67
$Fe_{0,2}Ga_{1,8}O_3$		
$NiGa_2O_4$	NiO	- 57
$CuGaO_2$	Cu_2O	- 40
$CuGa_2O_4$	CuO	- 38

$|\Delta H| > 85$ kcal/mole O. Le seuil thermique de la réaction est trop élevé, supérieur à 800°C dans le cas de MgGa_2O_4 : X ne se forme jamais.

$|\Delta H| \leq 85$ kcal/mole O. Le seuil thermique est inférieur à 500°C. Jusqu'à 750°C environ on peut obtenir X.

Ces conditions de température sont impératives. Les produits de la 2e catégorie ne fournissent que le nitrure GaN habituel si leur réaction avec NH_3 a lieu au-dessus de 750°C. Nous l'avons vérifié avec NiGa_2O_4 comme cela est indiqué dans les tableaux précédents.

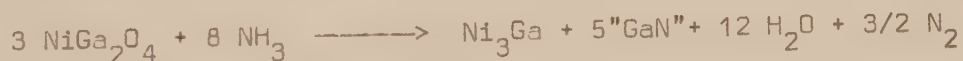
L'oxyde mixte $\text{Fe}_{0,2}\text{Ga}_{1,8}\text{O}_3$ paraît être un cas limite.

II - PREPARATION ET ETUDE DE LA PHASE X -

1) - Préparation

L'étude de cette phase posait d'abord un problème de préparation et de purification du produit.

Nous avons choisi dans ce but le gallate de nickel qui s'est révélé le plus propice à cette étude. L'action de l'ammoniac a lieu dès 500°C et jusqu'à 625°C environ, c'est la phase oxynitrure qui se forme accompagnée de l'alliage Ni_3Ga selon une réaction globale du type :



La variation de masse observée lors de celle-ci est toujours légèrement supérieure à celle qu'on calcule ; la différence provient d'une faible perte de gallium en cours de réaction due à la volatilité des oxydes inférieurs. Par contre, après attaque complète de l'oxyde double, la masse reste constante ce qui nous permet de détecter la fin de la réaction. On obtient en quelques jours un produit dont la couleur uniformément noire est due à la présence de l'alliage de nickel et de gallium Ni_3Ga dont le diagramme Debye-

Scherrer est identique à celui du nickel métallique mais présente un décalage régulier de toutes les raies comme l'indique le tableau suivant :

Ni		A. S. T. M.	observé	Ni ₃ Ga
h k l	I/I ₀	d(Å)	d(Å)	d(Å)
1 1 1	100	2,034	2,08	2,067
2 0 0	42	1,762	1,798	1,790
2 2 0	21	1,246	1,272	1,266
3 1 1	20	1,0624	1,084	1,079
		a = 3,5238 Å	a = 3,58 Å	

L'élimination de cet alliage peut être facilement réalisée par dissolution dans l'acide nitrique ; nous avons choisi d'utiliser une solution N/10. L'attaque est rapide et complète en moins d'une heure.

La phase X est soluble aussi dans ces conditions mais sa vitesse d'attaque reste faible. Le rendement final se trouve par contre beaucoup diminué lorsque le traitement est effectué par une solution acide très étendue (0,05 N) ; l'attaque de l'alliage est alors très lente et la dissolution de X se trouve favorisée par la durée de l'opération.

L'élimination de la solution acide est réalisé par lavage du résidu à l'alcool absolu suivi d'un séchage à 20°C pendant 15 heures sous vide entretenu de 10⁻² torr. On évite ainsi l'hydrolyse lente que provoquerait un lavage à l'eau et qui se traduirait par la formation d'ammoniac et d'hydro-

xyde de gallium amorphe, ce dernier évoluant ensuite au cours du séchage et se transformant vers 100 - 120°C en GaOOH détecté par l'analyse radiocristallographique.

Le produit obtenu récupéré en boîte à gants est de couleur jaune, plus accentuée que celle du nitrure habituel même préparé à basse température.

2) - Analyses et étude du produit

L'analyse chimique a lieu après une hydrolyse ménagée réalisée dans un appareil spécial (cf. partie technique).

Elle donne les résultats suivants :

% calculé pour GaN wurtzite	Ga 83,28	N 16,72
% trouvé pour X	Ga 82,60	N 15,50

Ce résultat correspond à un rapport atomique Ga/N = 1,07 et à un taux d'oxygène calculé par différence de 1,9 %.

Le titre en azote est en parfait accord avec celui que l'on déduit de l'augmentation de masse lors de la réaction du produit avec l'oxygène. Ainsi, avec une prise d'essai de 163 mg, l'augmentation de masse Δm est égale à 18,2 mg et correspond à une teneur en azote calculée $N\% = 15,6$ en excellent accord avec la valeur citée plus haut.

Le calcul est effectué en considérant que trois atomes d'oxygène se substituent à deux atomes d'azote.

Le déficit en ce dernier élément est d'environ 8 % par rapport au GaN de type wurtzite.

Le diagramme de poudre de X présente aux mêmes angles de diffraction, toutes les raies du nitrure habituel mais on note des variations importantes dans l'intensité relative de certaines d'entre elles. En outre, apparaissent

quelques raies faibles supplémentaires. Le tableau $\overline{X}$ permet la comparaison des données concernant la phase nouvelle et le nitrure GaN. Pour ce dernier, il apparaît que le diagramme de poudre que nous avons obtenu présente par rapport aux valeurs publiées dans la littérature, des variations importantes dans les intensités des raies. Celles-ci ainsi que celles de la phase X ont été mesurées à l'aide d'un goniomètre muni d'un compteur proportionnel (radiation $K\alpha$ -Cu). Afin d'éviter les effets dus à l'orientation privilégiée des cristallites qui rendraient les mesures non significatives, nous avons pris la précaution de disperser la substance dans du collodion. Après séchage, l'ensemble est broyé et les grains enrobés présentent alors une orientation statistique.

L'ensemble du diagramme peut être indexé dans une maille hexagonale de paramètres.

$$a = a_0 = 3,186 \text{ \AA}$$

$$c = 3c_0 = 3 \times 5,178 = 15,534 \text{ \AA}$$

a_0 et c_0 étant les paramètres de la maille hexagonale de GaN. Toutes les réflexions restent ainsi compatibles avec le groupe $P6_3/mc$ (n° 186) (Tables Internationales 1952) de la wurtzite type auquel appartient GaN.

On peut remarquer par ailleurs que toutes les raies dont l'intensité est exaltée par rapport à celle de GaN ou qu'on n'observe pas avec GaN sont indexables dans une maille cubique de type sphalérite $F\overline{4}3m$ (n° 216) (Tables Internationales 1952) de paramètre.

$$a' = a_0 \sqrt{2} \Rightarrow a' \neq 4,50 \text{ \AA}$$

TABLEAU X

	GaN			Phase λ	
$d(\text{\AA})$	h k l	I/I ₀ A. S. T. M.	I/I ₀ obs	h k l	I/ obs
2,76	1 0 0	70	48	1 0 0	43
2,59	0 0 2	50	50	0 0 6	100
2,43	1 0 1	100	100	1 0 3	80
2,25	-	-	-	1 0 4	10
1,884	1 0 2	50	16	1 0 6	58
1,591	1 1 0	90	29	1 1 0	45
1,461	1 0 3	80	28	1 0 9	14
1,382	2 0 0	20	4	2 0 3	4
1,357	1 1 2	80	24	1 1 6	36
1,333	2 0 1	70	13	2 0 3	10
1,295	0 0 4	20	13	0 0 1 2	6
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
1,125	-	-	-	2 0 8	<<1
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
1,034	-	-	-	2 1 2	tf(~ 2)

Les distances interréticulaires et leurs indexations sont indiquées dans le tableau suivant :

d en Å	h k l
2,59	1 1 1
2,25	2 0 0
1,591	2 2 0
1,357	3 1 1
1,295	2 2 2
1,125	4 0 0
1,034	3 3 1

L'oxynitride X possède une structure assez voisine de celle de GaN dans laquelle les divers éléments doivent être aussi tétracoordonnés.

Si l'on substitue dans la formulation GaN, à x atomes d'azote, autant d'atomes d'oxygène, il faut, pour conserver la condition CEV = 4 qui régit les composés tétraédriques, créer x/3 lacunes correspondantes de gallium et notre composé se formule alors :



Les résultats de l'analyse chimique permettent de calculer x. On obtient x = 0,095. La densité calculée avec cette valeur, en admettant que la maille élémentaire indiquée ci-dessus contient 6 unités formulaires $\text{Ga}_{0,968} \text{N}_{0,905} \text{O}_{0,095}$, est égale à 5,96. La densité expérimentale déterminée

par la mesure de la poussée d'archimède dans le tétrachlorométhane est légèrement inférieure : 5,4. Elle diffère notablement de celle de GaN que nous avons d'ailleurs remesurée ($d_{\text{exp}} = 6,0$; $d_{\text{calc}} = 6,1$). L'écart entre les valeurs calculée et expérimentale de notre produit peut s'expliquer par sa mauvaise cristallisation. Celle-ci se manifeste notamment par des raies élargies sur les clichés de diffraction X.

A priori deux hypothèses peuvent être envisagées pour élucider la nature de ce produit.

a - On peut considérer qu'on a affaire à un mélange de deux variétés de GaN, la variété wurtzite habituelle et une variété cubique de type blende stabilisée par un peu d'oxygène.

b - Il peut s'agir d'autre part, d'un polytype du nitrure de gallium stabilisé aussi par un peu d'oxygène. Plusieurs arguments nous font pencher pour cette solution :

- Notre produit est entièrement soluble en milieu acide à chaud alors que le nitrure de gallium hexagonal préparé de la façon habituelle reste inerte dans ces conditions.

- De plus dans un mélange, les proportions des deux phases devraient présenter des variations en fonction des conditions de préparation et occasionner dans les diagrammes de poudres des variations d'intensité relatives des raies, ce que nous n'avons jamais observé dans nos diagrammes enregistrés avec un compteur proportionnel.

Il est difficile de prouver la seconde hypothèse en l'absence de monocristaux. Signalons enfin que la variété cubique de GaN jusqu'ici inconnue vient d'être mise en évidence récemment par Seifert et al. (1974). Le travail de ces auteurs montre que l'empilement de type cubique peut être rencontré

dans GaN et on peut concevoir qu'il se juxtapose à l'empilement de type hexagonal pour donner un polytype, la structure étant stabilisée par la présence d'oxygène.

Cet oxynitride de gallium pauvre en oxygène n'évolue pas vers le nitride GaN lorsqu'il est chauffé à 800 - 900° pendant 24 heures sous ammoniac. Chauffé en atmosphère d'oxygène il conduit comme GaN à l'oxyde $\text{Ga}_2\text{O}_3\beta$. La réaction débute vers 450°C.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE V

ETUDE DU SYSTEME Ca-Ga-As

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons étudié différents systèmes M-Ga-N pour lesquels M est un élément de la colonne II (Mg, Ca, Sr). Il nous a semblé intéressant de poursuivre notre étude en substituant à l'azote un autre élément de la colonne V, par exemple l'arsenic.

Dans des systèmes analogues $A^{II}-B^{IV}-C^V$ faisant intervenir du silicium ou du germanium à la place du gallium, on peut distinguer deux cas :

- les composés dans lesquels $A^{II} = Zn, Mg$ qui sont tétraédriques avec des structures analogues quel que soit l'élément C^V ,

- ceux dans lesquels $A^{II} = Ca$. On en connaît seulement quelques exemples :

nitrures doubles de Si et Ca : $CaSiN_2, Ca_4SiN_4$

arséniures doubles de Si et Ca : $Ca_{10+x}Si_{12-2x}As_{16}, Ca_4SiAs_4$

Ils diffèrent des précédents parfois par leur formule mais toujours par leur structure.

De la même façon, nous avons étudié les composés arséniés dans lesquels le gallium est associé au calcium.

A l'inverse des systèmes M-Ga-N où la réaction des deux mixtes permettait seulement d'explorer une coupe, le système à l'arsenic peut a priori être étudié en totalité en utilisant des rapports divers entre les trois éléments chauffés en tubes scellés. Cependant, nos premières expériences effectuées dans ces conditions se sont révélées décevantes. Assez difficilement reproductibles; elles ne permettaient pas d'identifier ni d'isoler facilement des phases ternaires, les produits adhérant fortement aux parois et la composition de nos mélanges étant modifiée par la diffusion relativement facile du gallium sur les parois des tubes scellés dès que ce métal est à leur contact.

Nous sommes donc revenus à l'utilisation de composés binaires et nous avons utilisé GaAs et les compositions donnant à l'analyse chimique les formules CaAs et Ca_3As_2 comme nous l'avons indiqué au début de ce mémoire.

L'exploration du diagramme a donc été réalisée avec des mélanges en proportions convenables de composés binaires et de corps simples appropriés. Les mixtes sont le plus souvent pastillés sous 10 tonnes par cm^2 avant leur introduction dans les tubes de silice scellés sous vide, de façon à limiter les contacts entre le mélange et les parois.

Nous avons pu ainsi mettre en évidence quatre phases dont une seule respecte les valences des éléments. Nous l'avons formulé $\text{Ca}_6\text{Ga}_3\text{As}_7$. Il se situe sur la droite joignant les points figuratifs de " Ca_3As_2 " et GaAs. Les trois autres composés, dont aucun n'intervient dans l'un ou l'autre des systèmes binaires GaAs-CaAs ou GaAs-" Ca_3As_2 " sont formulés $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$, $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$ et Ca_2GaAs_4 .

Nous étudierons d'abord chacune de ces phases successivement :

I - $\text{Ca}_6\text{Ga}_3\text{As}_7$ (figure 3, point 1)

Cet arséniure a été obtenu par chauffage à 1000°C pendant une vingtaine d'heures d'un mélange des arséniures " Ca_3As_2 " et GaAs dans un rapport $\text{Ca/Ga} = 2$. Une trempe à cette température ou un refroidissement lent dans le four n'apporte aucune évolution du diagramme de ce composé. Ce produit de couleur gris-noir, sensible à l'humidité atmosphérique, n'a pu jusqu'ici être obtenu sous forme de monocristaux, cette phase est caractérisée par son diagramme Debye-Scherrer (Tableau XI).

II - $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ (figure 3, point 2)

Ce composé est obtenu par chauffage à 1000°C pendant une vingtaine d'heures de mélanges GaAs-CaAs et Ca_3As_2 . Il est sensible à l'air humide. Il est caractérisé par le diagramme Debye-Scherrer donné dans le tableau XII. Une trempe ou un refroidissement lent, après réaction ne provoque aucune modification du diagramme X du produit.

Le chauffage de mélanges plus riches en arsenic donne un produit polyphasé comme nous le verrons plus loin, d'où il est possible, par triage sous microscope, d'isoler des monocristaux grâce auxquels nous avons effectué l'étude structurale (cf. chapitre VI). $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille cristalline sont les suivants :

$$a = 13,22 \text{ (2) } \text{\AA} ; b = 11,36 \text{ (2) } \text{\AA} ; c = 4,138 \text{ (6) } \text{\AA}$$

Les écarts-types figurent entre parenthèses.

La densité mesurée par la méthode de la poussée hydrostatique dans CCl_4 est $d_{\text{obs}} = 4,11$, en bon accord avec la densité calculée $d_{\text{calc}} = 4,218$ pour un nombre d'unités formulaires par maille $Z = 2$.

TABLEAU XI

$d_{\text{obs}}^{\circ}(\text{\AA})$	I/I_0
7,86	tf
4,99	ttf
3,99	f
3,74	ttf
3,62	ttf
3,49	mf
3,35	mf
3,255	TF
2,907	tf
2,838	tf
2,780	f
2,726	f
2,656	mf
2,564	ttf
2,511	TF
2,445	f
2,353	f
2,304	F
2,161	mf
2,074	F
1,993	m

$d_{\text{obs}}^{\circ}(\text{\AA})$	I/I_0
1,969	m
1,9372	ttf
1,9145	mF
1,8953	f
1,8139	mf
1,7825	tf
1,7538	f
1,7338	ttf
1,6980	f
1,6625	ttf
1,5631	ttf
1,4946	f
1,4629	f
1,4299	ttf
1,3550	mf
1,3398	f
1,3267	f
1,3107	mf
1,2699	f
1,2418	mf

TABLEAU XII

h k l	d _{obs.}	d _{calc} (Å)	I/I _o
2 1 0	5,72	5,714	f
2 2 0	4,28	4,308	f
1 1 1	3,73	3,730	f
1 3 0	3,63	3,639	tf
3 2 0	3,46	3,482	f
2 1 1	3,34	3,351	TF
0 2 1		3,344	
4 1 0	3,16	3,174	tf
2 2 1	2,978	2,984	tf
3 1 1	2,907	2,916	tf
4 2 0	2,858	2,857	f
1 3 1	2,726	2,733	m
3 2 1	2,655	2,664	F
2 4 0	2,607	2,609	tf
5 1 0	2,564	2,576	mf
4 1 1	2,508	2,518	f
3 4 0	2,383	2,387	tf
4 2 1	2,353	2,351	mF
4 4 0	2,154	2,154	m
5 2 1	2,070	2,074	F
0 0 2		2,069	
3 4 1		2,067	
1 5 1	1,973	1,969	tf
5 4 0	1,935	1,935	mf
6 1 1	1,912	1,917	TF
4 4 1		1,910	
2 5 1		1,906	

h k l	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	I/I _o
0 6 0	1,893	1,893	f
2 2 2	1,868	1,865	tf
7 1 0		1,863	
3 5 1	1,816	1,814	tf
3 2 2	1,781	1,779	m
0 6 1	1,725	1,721	tf
5 5 0		1,723	
4 5 1	1,704	1,705	tf
7 1 1		1,699	
4 2 2	1,676	1,676	f
0 4 2		1,672	
8 0 0	1,651	1,653	f
2 4 2	1,622	1,621	tf
3 4 2	1,563	1,563	mf
7 3 1		1,565	
8 3 0	1,514	1,515	tf
6 1 2	1,495	1,495	m
4 4 2		1,492	
2 5 2		1,490	
9 1 0	1,454	1,457	tf
7 5 0		1,452	
1 8 0	1,411	1,411	tf
5 4 2		1,413	
1 6 2	1,397	1,389	f
2 8 0		1,388	
4 5 2		1,388	



TABLEAU XII (suite)

h k l	$d_{obs}^{\circ}(\text{\AA})$	$d_{calc}^{\bullet}(\text{\AA})$	I/I _o
3 8 0	1,352	1,351	TF
7 2 2		1,355	
2 0 3		1,350	
8 4 1		1,350	
1 8 1	1,339	1,336	f
7 6 0		1,337	
8 5 0		1,336	
9 3 1		1,300	
1 3 3	1,296	1,290	tf
8 0 2		1,291	
3 2 3	1,282	1,282	tf
8 1 2		1,283	
2 3 3		1,272	
4 0 3	1,270	1,273	tf
1 7 2		1,271	
7 6 1		1,272	
8 5 1		1,272	

h k l	$d_{obs}^{\circ}(\text{\AA})$	$d_{calc}^{\bullet}(\text{\AA})$	I/I _o
6 5 2	1,256	1,257	tf
2 7 2		1,253	
6 7 1		1,246	
4 8 1		1,244	
3 3 3	1,244	1,243	tf
8 6 0		1,245	
4 2 3		1,242	
9 4 1		1,244	
3 9 1	1,163	1,164	mf
5 3 3		1,164	
4 4 3		1,161	
6 1 3		1,163	
2 5 3		1,161	
9 6 0		1,161	

III - $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$ (figure 3, point 3)

L'obtention de ce composé pur est rendue délicate par la constitution hétérogène du mélange de départ. En effet, ce produit se situant en dessous de la droite joignant les binaires " Ca_3As_2 "-GaAs, il devient nécessaire d'ajouter aux mélanges comportant les arséniures simples, du calcium métallique. La technique de préparation est la même que celle décrite précédemment.

Au cours de nos différentes manipulations pour déterminer la composition de ce produit, nous avons pu isoler un monocristal. L'étude structurale que nous avons entreprise confirme la formulation déduite des études chimiques.

$\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$ cristallise dans le système quadratique. Les paramètres de la maille, affinés à partir des données du diagramme Debye-Scherrer en utilisant une méthode de moindres carrés, sont les suivants :

$$a = b = 3,96 \text{ (1) } \text{\AA} ; c = 38,8 \text{ (1) } \text{\AA}$$

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

De couleur gris-noir, il est sensible à l'humidité atmosphérique. Il est caractérisé par le diagramme Debye-Scherrer donné dans le tableau XIII.

IV - Ca_2GaAs_4 (figure 3, point 4)

Si, dans des mélanges initiaux constitués par les arséniures CaAs GaAs et par de l'arsenic, on fait varier le taux de cet élément pour des rapports Ca/Ga compris entre 3 et 1, on peut mettre en évidence un autre composé correspondant au rapport $\text{Ca/Ga} = 2$ que nous avons formulé Ca_2GaAs_4 .

TABLEAU XIII

h k l	$d_{\text{obs}}^{\circ}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}^{\circ}(\text{\AA})$	I/I _o	h k l	$d_{\text{obs}}^{\circ}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}^{\circ}(\text{\AA})$	I/I _o
1 0 5	3,51	3,530	m	1 0 19	1,807	1,816	tf
1 0 7	3,21	3,224	f	2 1 5	1,728	1,728	mf
1 0 9	2,90	2,918	m	1 2 7	1,699	1,688	f
1 1 2	2,77	2,774	f	1 2 9	1,639	1,639	f
1 0 11	2,61	2,635	f	1 0 2	1,546	1,553	ttf
0 0 16	2,45	2,425	f	1 0 25	1,430	1,445	ttf
1 0 13	2,40	2,385	ttf	2 2 0	1,401	1,401	mf
1 1 10	2,26	2,272	ttf	2 1 19	1,336	1,339	mf
1 0 15	2,16	2,166	ttf	3 0 1	1,327	1,320	tf
2 0 0	1,983	1,982	F	3 0 5	1,294	1,303	ttf
1 1 14 } 0 2 2 }	1,961	1,971 } 1,971 }	TF	2 1 25 } 3 1 12 }	1,152	1,168 } 1,169 }	f
2 0 6	1,914	1,895	f	1 3 14	1,143	1,142	mF
2 0 8	1,855	1,835	ttf	0 2 28	1,132	1,136	mf

Il est obtenu comme les précédents par chauffage à 1000°C de mélanges le plus souvent pastillés. Pour une valeur légèrement supérieure du taux d'arsenic, par exemple 4,35, nous obtenons un produit fondu qui présente un diagramme X identique à celui de Ca_2GaAs_4 . Tous nos essais de préparation de monocristaux de cette phase se sont révélés jusqu'ici infructueux ; on obtient la plupart du temps des plaquettes agglomérées formant des blocs striés ou feuilletés dont il est difficile d'isoler un monocristal utilisable pour une étude structurale. Comme les précédents, il est sensible à l'air humide. Le tableau XIV donne les distances interréticulaires caractérisant ce composé.

V - Représentation du diagramme Ca-Ga-As

Nous avons sur la figure 3 représenté par un diagramme triangulaire le système Ca-Ga-As. Les côtés correspondent aux binaires As-Ca, Ca-Ga et Ga-As. Nous y avons fait figurer les composés réels ou fictifs qui s'y manifestent auxquels nous avons ajouté les quatre composés que nous venons de décrire.

Ces phases permettent de délimiter un certain nombre de domaines dans lesquels coexistent normalement trois d'entre elles.

Nous avons tenté par une étude plus générale du système de préciser les limites de ces différentes régions et de vérifier ainsi l'existence d'autres arséniures doubles.

Nos expériences ont permis d'obtenir les frontières des quatre domaines d'étendue très inégale désignés sur la figure par les lettres A, B, C et D.

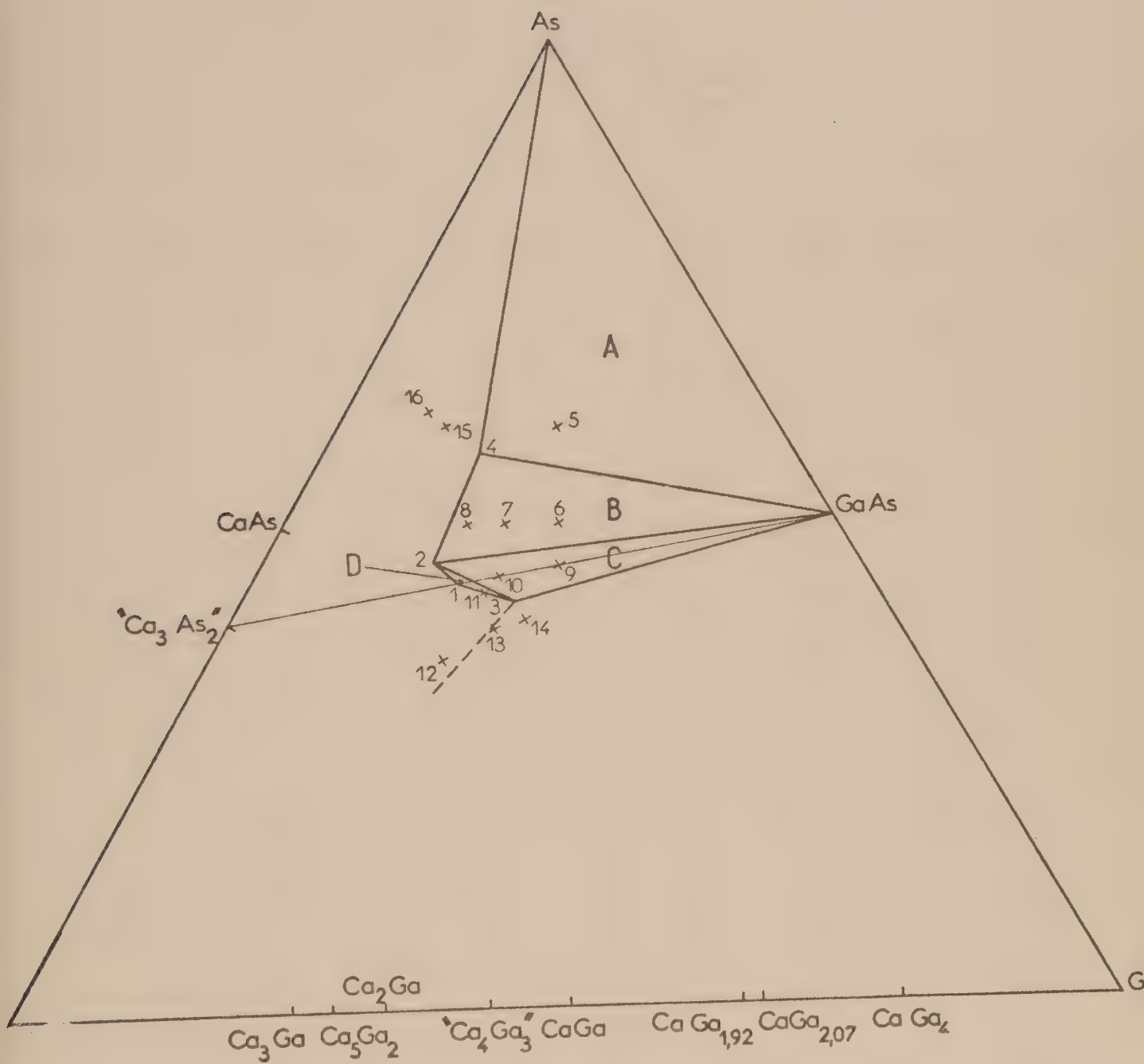


Fig 3

TABLEAU XIV

$d_{\text{obs}}^{\circ} (\text{\AA})$	I/I_0
4,15	f
3,63	m
3,08	TF
2,850	f
2,801	tf
2,734	f
2,690	f
2,663	f
2,622	tf
2,312	ttf
2,267	ttf
2,201	ttf
2,047	ttf
2,023	F
1,947	F

$d_{\text{obs}}^{\circ} (\text{\AA})$	I/I_0
1,891	f
1,841	tf
1,766	m
1,691	m
1,626	m
1,609	m
1,547	ttf
1,490	ttf
1,404	tf
1,353	f
1,322	m
1,296	mF
1,166	f
1,152	m

Domaine A

C'est le plus vaste. Il s'appuie sur les points figuratifs de GaAs, de l'arséniure double Ca_2GaAs_4 et sur le sommet du diagramme figurant l'arsenic. Nous avons vérifié avec le mélange n° 5 que nous obtenions ces trois phases, ce qui exclut dans nos conditions opératoires la formation d'un composé riche en arsenic et relativement pauvre en calcium.

Domaine B

Il est limité par l'arséniure de gallium et les deux composés que nous avons décrits $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ et Ca_2GaAs_4 . Ces trois phases ont été obtenues avec les mélanges figurés par les points 6, 7 et 8.

Domaine C

Les mélanges n° 9 et 10 révèlent à l'analyse radiocristallographique la présence après réaction de GaAs, $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ et $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$.

Domaine D

C'est le plus petit de tous ; il se réduit à l'étroit triangle dans lequel coexistent trois des produits que nous avons préparés.

Compte-tenu de cette étroitesse et de la difficulté qu'il y a ici à préparer avec une grande précision des mélanges de composition donnée qui doivent nécessairement comprendre de l'arséniure " Ca_3As_2 ", nous n'avons pas étudié d'ensemble figuré par un point situé à l'intérieur du domaine, mais seulement sur une de ses frontières. Il s'agit du mixte n° 11 qui est effectivement constitué après chauffage des produits $\text{Ca}_6\text{Ga}_3\text{As}_7$ et $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$.

Le reste du diagramme n'a pas pu être entièrement exploré car on se heurte assez vite à des difficultés d'identification des composés. Les quelques manipulations effectuées ne permettent pas de préciser les

limites d'autres domaines. Cependant, les résultats obtenus avec les mixtes n° 12, 13 et 14 montrent qu'une frontière passe entre le premier de ces points et les deux autres.

Pour tous, le diagramme de poudre après réaction révèle des raies inconnues et la présence du composé $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$ accompagné de GaAs pour les deux derniers mélanges, de $\text{Ca}_6\text{Ga}_3\text{As}_7$ pour le premier.

Pour les points 15 et 16, l'analyse radiocristallographique révèle la présence à côté de raies inconnues, de $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ et de Ca_2GaAs_4 .

Quelques uns de nos résultats ont été rassemblés dans le tableau XV qui donne la composition de chaque mixte exprimée par le nombre de moles de chaque corps simple et la nature des produits obtenus. Les différentes phases inconnues sont uniformément désignées par "x".

TABLEAU XV

N°	Composition	phases obtenues
1	6Ca 3Ga 7As	$\text{Ca}_6\text{Ga}_3\text{As}_7$ I
2	5Ca 2Ga 6As	$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ II
3	4Ca 3Ga 5As	$\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$ III
4	2Ca 1Ga 4As	Ca_2GaAs_4 IV
5	1Ca 1Ga 3As	IV + GaAs + As
6	1Ca 1Ga 2As	IV + II + GaAs
7	3Ca 2Ga 5As	IV + II + GaAs
8	2Ca 1Ga 3As	IV + II + GaAs
9	3Ca 3Ga 5As	II + III + GaAs
10	3Ca 2Ga 4As	II + III + GaAs
11	5Ca 3Ga 6As	I + III
12	6Ca 3Ga 5As	I + III + "x"
13	11,25Ca 7,5Ga 12As	III + GaAs + "x"
14	5Ca 4Ga 6As	III + GaAs + "x"
15	3Ca 1Ga 6As	II + IV + "x"
16	4Ca 1Ga 8As	II + IV + "x"

CHAPITRE VI

ETUDES STRUCTURALES DE $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ ET DE $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$

I - STRUCTURE DE $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ -

L'obtention de cristaux de ce composé nécessite le chauffage de mélanges plus riches en arsenic dont le rapport Ca/Ga est égal à 3. Par exemple, le mélange 3 Ca - 1 Ga - 6 As donne après refroidissement des cristaux qui se présentent sous forme de plaquettes noires. On a isolé un monocristal qui nous a permis d'effectuer l'étude structurale.

1) - Etude cristallographique

L'examen des diagrammes obtenus selon les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession de Buerger montre que $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille cristalline ont été affinés par une méthode de moindres carrés en utilisant les données du diagramme de poudre :

$$\begin{aligned} a &= 13,22 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{\AA}} & b &= 11,36 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{\AA}} & c &= 4,138 \text{ (6) } \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ v &= 621 \overset{\circ}{\text{\AA}}^3 \end{aligned}$$

L'écart-type figure entre parenthèses.

La mesure de la densité par la méthode de la poussée hydrostatique dans le tétrachlorométhane ($d_{\text{obs}} = 4,11$ conduit à un nombre d'unités formulaire par maille $Z = 2$. Elle est en bon accord avec la densité calculée : $d_{\text{calc}} = 4,218$.

La symétrie observée sur les clichés de Laue ainsi que les conditions d'extinction systématique (okl , $k = 2n + 1$ et hol , $h = 2n + 1$) impliquent les groupes spatiaux $Pba2$ ($n^\circ 32$) non centrosymétrique ou $Pbam$ ($n^\circ 55$) centrosymétrique (Tables Internationales 1952). Le groupe $Pbam$ a été confirmé par l'étude structurale.

Les intensités de 1118 pics de diffraction ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 (radiation $K\alpha$ du molybdène-mono-chromateur de graphite). On a utilisé un balayage sur l'angle $\omega/2\theta$ dont l'amplitude s est fonction de l'angle θ selon :

$$s = a + b \operatorname{tg} \theta \text{ (en}^\circ\text{)}$$

avec $a = 1,00$ et $b = 0,40$. Le fond continu est mesuré de part et d'autre du pic durant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion. Après avoir effectué la moyenne des intensités des plans équivalents, on obtient 378 réflexions indépendantes non nulles qui sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand et al (1957) modifiée par Forsyth et al (1959) ; les valeurs utilisées sont celles de Moore (1963).

Tous les calculs de détermination, de résolution et d'affinement de la structure ont été menés sur ordinateur CII 10070.

2) - Etude structurale

La structure a été déterminée par une méthode d'addition symbolique (Karle et al 1956) en appliquant le programme MULTAN élaboré par Germain et al (1971). La résolution de la structure a été effectuée par l'interprétation automatique de la carte des "E" (Declercq et al 1973). Le nombre de E utilisés est égal à 112.

La série de Fourier, obtenue à partir de la solution qui présente les combinaisons de figures de Meritt les plus élevées, a permis de placer tous les atomes d'arsenic et de gallium ainsi que six atomes de calcium. Un calcul mené avec les coordonnées réduites rassemblées dans le tableau XVI conduit à une valeur du facteur $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$ égal à 0,225

TABLEAU XVI

Atome	Position	x	y	z
As ₁	4 g	0,403	0,841	0
As ₂	4 h	0,178	0,663	$\frac{1}{2}$
As ₃	4 g	0,404	0,477	0
Ga	4 g	0,285	0,664	0
Ca ₁	4 h	0,482	0,666	$\frac{1}{2}$
Ca ₂	2 d	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Une série de Fourier des différences a alors fait apparaître le dernier atome de calcium (position 4 h ; 0,250 ; 0,417 ; $\frac{1}{2}$).

L'affinement des coordonnées puis des facteurs d'agitation thermique isotrope abaisse la valeur du facteur R à 0,075. L'introduction des fac-

teurs de température anisotrope mène à $R = 0,062$. La correction de l'ensemble des valeurs de F_{calc} de l'extinction secondaire conduit aux valeurs finales :

$$R = 0,059, R_p = 0,060 \quad R_p = \left[(\sum w(|\Delta F|)^2 / \sum w(F_o)^2) \right]^{1/2}$$

Le tableau XVII donne la liste des facteurs de structure observés et calculés des différents plans $h k l$.

Les coordonnées réduites et les facteurs de température des atomes sont rassemblés dans le tableau XVIII.

L'affinement a été mené en utilisant le programme SFLS 5 (Prewitt 1962). Le schéma de pondération est celui qu'ont décrit Stout et al (1968) puis Grant et al (1969).

3) - Description

La figure 4 est une projection de la structure sur le plan $(0 \ 0 \ 1)$. L'arrangement tridimensionnel des atomes peut se décrire de la manière suivante.

Les octaèdres Ca (2) - 6 As forment des chaînes qui se développent selon l'axe $\vec{c}$ par mise en commun d'une arête. Ces chaînes, liées par leurs sommets, forment un assemblage bidimensionnel parallèle au plan $(\vec{b}, \vec{c})$. Il en résulte l'existence d'interstices tétraédriques occupés par les atomes de gallium. Ces "plans" sont liés entre eux, selon l'axe $\vec{a}$, de trois façons :

- par des octaèdres Ca (3) - 6 As. Ceux-ci possèdent une face commune avec chacun des deux plans précédemment décrits.

- par une liaison As (3) - As (3) courte ($2,489 \overset{\circ}{\text{\AA}}$). Cette distance est très proche de celle que l'on trouve dans l'arsenic métallique : $2,495 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ (Interatomic distances, 1965) ou dans le composé CaAs : $2,504 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ (Iandelli et

TABLEAU XVII

h k l	F _{obs}	F _{calc.}	h k l	F _{obs}	F _{calc.}
0 4 0	-1167	-1120	4 0 0	309	403
0 6 0	3448	3370	4 1 0	-780	-858
0 8 0	-500	-493	4 2 0	-410	-448
0 10 0	-526	-566	4 4 0	-388	-356
1 2 0	-519	-522	4 5 0	1351	1324
1 3 0	1158	1051	4 6 0	-531	-515
1 4 0	2109	1992	4 8 0	-721	-778
1 5 0	631	637	4 10 0	675	757
1 7 0	-441	-448	4 11 0	1066	1110
1 8 0	-785	-808	5 1 0	-447	-482
1 9 0	403	424	5 2 0	574	599
1 10 0	890	983	5 3 0	-2374	-2464
2 0 0	-520	-594	5 4 0	535	511
2 1 0	-525	-588	5 7 0	-417	-270
2 2 0	868	836	5 9 0	-1161	-1233
2 3 0	328	308	6 0 0	-809	-845
2 4 0	1371	1340	6 2 0	-954	-975
2 5 0	1112	1083	6 6 0	371	264
2 6 0	392	379	6 7 0	-473	-540
2 8 0	677	703	6 8 0	-410	-381
2 9 0	457	447	8 5 0	-1528	-1555
2 11 0	741	790	8 6 0	-517	-649
3 1 0	329	175	8 7 0	449	410
3 2 0	1465	1471	8 10 0	584	686
3 3 0	-1698	-1676	8 11 0	-1174	-1159
3 4 0	-1459	-1423	9 1 0	514	541
3 6 0	406	381	9 3 0	-568	-629
3 8 0	2141	2172	9 5 0	633	687
3 9 0	-907	-902	9 6 0	-410	-444
			9 8 0	-525	-532

TABLEAU XVII

(suite)

h k l	F _{obs}	F _{calc.}	h k l	F _{obs}	F _{calc.}
9 9 0	-420	-609	1 5 1	671	640
9 10 0	-646	-633	1 7 1	400	324
9 11 0	-515	566	1 8 1	1320	1359
10 0 0	1835	1950	1 9 1	750	782
10 1 0	-1007	-1055	1 10 1	490	561
10 5 0	733	763	2 1 1	-1664	-1758
10 6 0	1948	2017	2 2 1	796	799
10 7 0	-991	-998	2 4 1	-423	-421
10 10 0	-516	-581	2 5 1	2227	2162
10 11 0	451	359	2 6 1	-698	-690
11 2 0	-535	-526	3 9 1	1204	1253
11 3 0	1594	1598	3 11 1	-514	-521
11 4 0	358	214	4 0 1	-2089	-2068
11 7 0	-602	-493	4 1 1	1211	1234
11 9 0	880	917	4 2 1	-910	-963
11 10 0	495	572	4 5 1	-518	-527
12 0 0	839	986	4 6 1	-579	-567
12 2 0	534	591	4 7 1	1305	1283
13 2 0	599	589	5 1 1	375	453
13 3 0	-525	-509	5 2 1	-891	-911
13 8 0	467	286	5 3 1	-2379	-2482
13 9 0	-403	-359	5 7 1	868	892
0 0 1	628	598	5 9 1	-1288	-1395
0 2 1	336	334	5 10 1	529	580
0 4 1	662	674	6 0 1	-2605	-2599
0 6 1	1218	1191	6 1 1	-553	-593
0 10 1	-414	-374	6 6 1	-2518	-2598
1 1 1	851	821	6 7 1	-681	-695
1 3 1	1927	1834	6 10 1	637	663
1 4 1	-478	-472	7 1 1	-567	-625

TABLEAU XVII

(suite)

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
7 2 1	458	398
7 3 1	568	565
7 5 1	-762	-768
7 8 1	-573	-589
7 9 1	481	510
7 10 1	-775	-856
7 11 1	-463	-472
8 1 1	1104	1127
8 2 1	-487	-480
8 5 1	-1328	-1401
8 6 1	484	431
8 7 1	392	409
8 9 1	-389	-470
8 10 1	-667	-765
8 11 1	-900	-1033
9 2 1	-856	-873
9 3 1	1084	1089
9 5 1	436	395
9 8 1	-516	-536
9 9 1	554	630
10 0 1	1245	1266
10 1 1	389	349
10 2 1	375	289
10 5 1	-610	-606
10 6 1	511	413
10 11 1	-487	-555
11 1 1	514	565
11 3 1	992	999
11 4 1	376	293
11 7 1	395	375

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
13 4 1	-1101	-1087
13 8 1	1532	1460
13 9 1	438	400
0 0 2	3922	4631
0 4 2	-894	-868
0 6 2	2818	2820
0 8 2	-415	-403
0 10 2	-534	-503
1 2 2	-460	-429
1 3 2	911	905
1 4 2	1616	1527
1 5 2	547	493
1 7 2	-397	-383
1 8 2	-586	-661
1 9 2	374	385
1 10 2	787	836
2 0 2	-516	-469
2 1 2	-474	-435
2 2 2	648	654
2 4 2	1071	1012
2 5 2	912	878
2 8 2	538	593
2 11 2	656	685
3 2 2	1139	1210
3 3 2	-1288	-1251
3 4 2	-1131	-1122
3 6 2	388	302
3 7 2	406	326
3 8 2	1787	1853
3 9 2	-742	-773

TABLEAU XVII

(suite)

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
4 1 2	-651	-658
4 2 2	-358	-355
4 5 2	1129	1107
5 6 2	-508	-460
4 8 2	-633	-652
4 10 2	594	660
4 11 2	893	868
5 1 2	-330	-370
5 2 2	530	459
5 3 2	-1928	-1958
5 4 2	415	371
5 9 2	-1016	-1054
6 0 2	-687	-705
6 2 2	-781	-772
6 7 2	-392	-442
7 1 2	-612	-580
7 2 2	-1779	-1836
7 3 2	-503	-538
7 4 2	580	627
7 5 2	-550	-556
9 5 2	477	581
9 6 2	-425	-376
9 8 2	-475	-464
9 9 2	-519	-519
9 10 2	-567	-545
9 11 2	490	492
10 0 2	1666	1666
10 1 2	-860	-890
10 5 2	622	651
10 6 2	1683	1739

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
10 7 2	-840	-855
10 10 2	-496	-514
11 2 2	-430	-437
11 3 2	1353	1383
11 7 2	-467	-436
11 9 2	833	802
11 10 2	535	496
12 0 2	925	853
12 2 2	493	502
13 2 2	530	513
0 0 3	509	573
0 4 3	408	413
0 6 3	809	861
0 8 3	369	241
1 1 3	512	490
1 3 3	1202	1139
1 4 3	-359	-309
1 5 3	533	445
1 8 3	1021	1011
1 9 3	590	581
2 1 3	-1218	-1169
2 2 3	441	459
2 5 3	1533	1553
2 6 3	-417	-394
2 8 3	431	386
2 11 3	1136	1215
3 1 3	-577	-525
3 2 3	1376	1360
3 3 3	1214	1184
3 5 3	-542	-562

TABLEAU XVII

(suite)

h k l	F _{obs.}	F _{calc.}
3 8 3	796	825
3 9 3	863	915
4 0 3	-1376	-1269
4 1 3	850	778
4 2 3	-590	-609
4 5 3	-392	-347
4 6 3	-457	-419
4 7 3	909	913
5 1 3	403	323
5 2 3	-619	-599
7 8 3	-536	-448
7 9 3	429	368
7 10 3	-624	-638
7 11 3	-514	-350
8 1 3	780	807
8 4 3	-1010	-1033
8 10 3	-555	-586
8 11 3	-743	-790
9 2 3	-630	-660
9 3 3	765	814
9 8 3	-545	-415
9 9 3	504	489
10 0 3	988	942
10 1 3	371	265
10 5 3	-510	-458
11 1 3	438	408
11 3 3	821	742
12 0 3	-441	-400
12 4 3	440	387
12 5 3	626	598

h k l	F _{obs.}	F _{calc.}
13 2 3	855	868
13 4 3	-879	-828
0 0 4	2515	2765
0 4 4	-516	-551
0 6 4	1794	1792
1 2 4	-421	-254
1 3 4	625	630
1 4 4	868	890
1 8 4	-454	-407
2 1 4	-388	-267
2 2 4	433	394
2 4 4	610	592
2 5 4	557	559
2 8 4	456	374
2 11 4	515	461
3 2 4	781	785
3 3 4	-717	-755
3 4 4	-743	-700
3 8 4	1235	1212
3 9 4	-556	-515
4 5 4	721	727
4 6 4	-406	-327
4 10 4	478	455
4 11 4	745	659
5 3 4	-1159	-1200
5 9 4	-736	-690
6 0 4	-551	-460
6 2 4	-479	-463
7 2 4	-1216	-1179
7 3 4	-456	-351

TABLEAU XVII

(suite)

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
10 5 4	510	422
10 6 4	1212	1155
10 7 4	-649	-556
11 2 4	-424	-270
11 3 4	990	917
12 0 4	512	574
13 2 4	460	350
0 6 5	479	494
1 3 5	510	638
1 8 5	496	606

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
2 1 5	-625	-670
2 5 5	861	896
3 2 5	877	764
3 3 5	642	637
4 7 5	526	502
5 3 5	-1122	-1042
6 6 5	-1014	-1108
8 1 5	601	469
9 2 5	1112	1083

TABEAU XVIII

Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope
($\times 10^4$). Les écart-types sont indiqués
entre parenthèses.

	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
As ₁	0,4023 (3)	0,8441 (4)	0	23 (3)	13 (3)	112 (22)	-6 (6)	0	0
As ₂	0,1814 (3)	0,6609 (5)	0,5	20 (3)	11 (3)	153 (21)	-3 (6)	0	0
As ₃	0,4073 (4)	0,4811 (4)	0	22 (3)	15 (4)	180 (28)	2 (6)	0	0
Ga	0,2868 (3)	0,6725 (5)	0	23 (3)	13 (4)	174 (26)	-9 (6)	0	0
Ca ₁	0,4865 (6)	0,6755 (8)	0,5	26 (6)	7 (7)	245 (53)	1 (13)	0	0
Ca ₂	0,2515 (8)	0,4107 (8)	0,5	23 (5)	5 (6)	222 (46)	2 (7)	0	0
Ca ₃	0	0,5	0,5	16 (8)	20 (10)	233 (87)	9 (17)	0	0

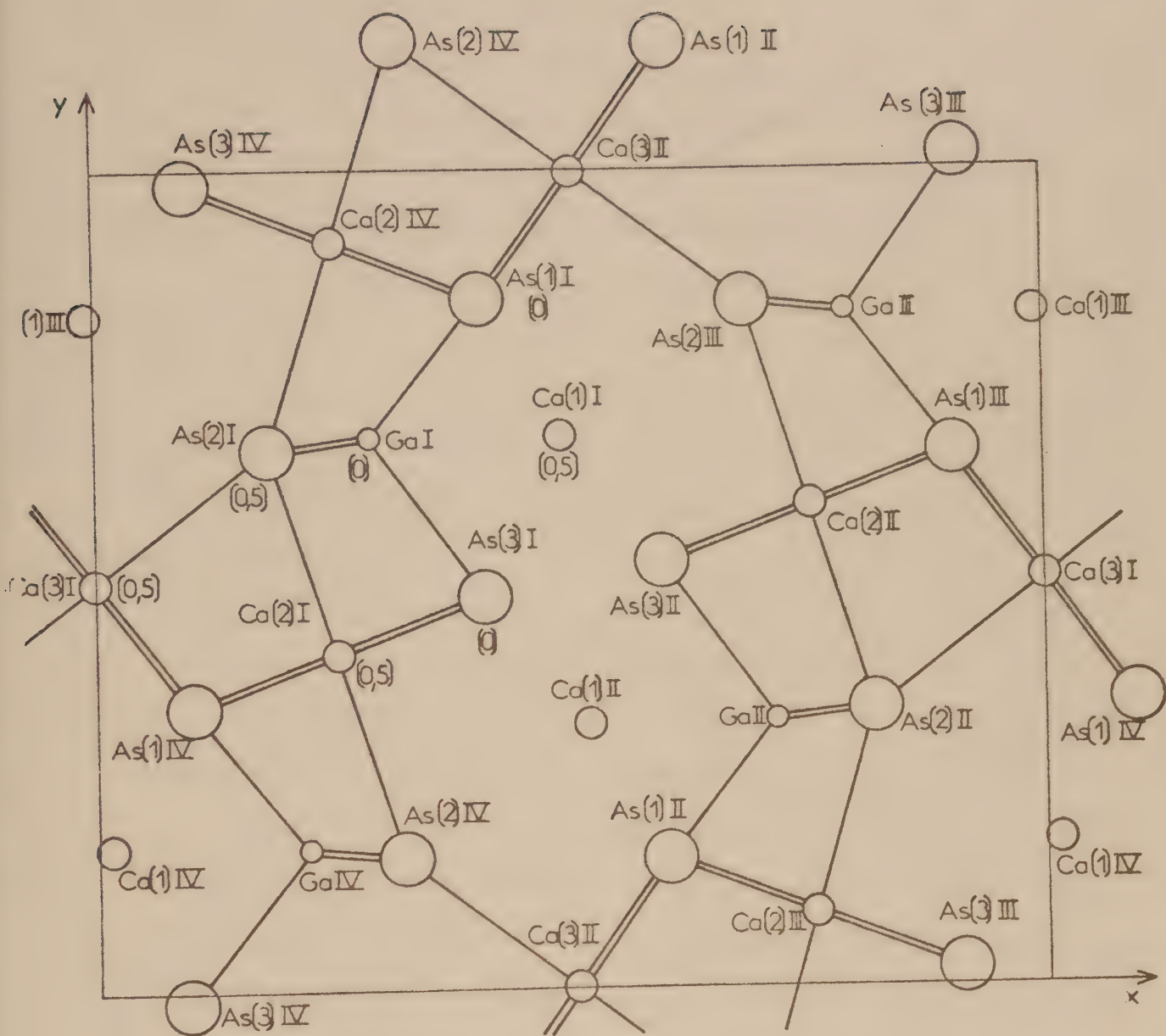


Fig 4

al, 1973 ; L'Haridon et al, 1975).

- enfin, par les atomes de calcium Ca (1) qui sont coordonnés par sept atomes d'arsenic dont quatre forment des doublets As-As. La figure 5 représente l'environnement de ces atomes Ca (1). Les figures 6 et 6 bis montrant l'imbrication des divers polyèdres ainsi définis.

Les valeurs des distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau XIX.

Les atomes de calcium Ca (2) et Ca (3) ont un environnement octaédrique peu déformé. La valeur moyenne des distances Ca-As, respectivement 3,00 et 3,02 Å, peut être comparée à celles qui ont été déterminées dans les composés suivants :

CaAs (L'Haridon et al., 1975)	2,99 et 3,04 Å
Ca ₁₀ + x Si ₁₂ - 2 x As ₁₆ (Hamon et al., 1975)	3,03 Å

On remarque une dispersion plus importante des valeurs des distances Ca-As relatives à l'atome Ca (1) heptacoordiné (entre 3,03 et 3,20 Å).

L'atome de gallium est entouré par quatre atomes d'arsenic qui forment un tétraèdre déformé. La valeur moyenne de trois des liaisons Ga-As = 2,49 Å est proche de celle que l'on calcule pour le composé GaAs = (2,45 Å). La quatrième distance, plus longue, (2,70 Å) concerne l'atome As (3) engagé dans un doublet As-As.

L'existence de liaisons As-As permet de rendre compte de la compensation électrique des réseaux cationiques et anioniques de ce composé qui peut s'écrire :



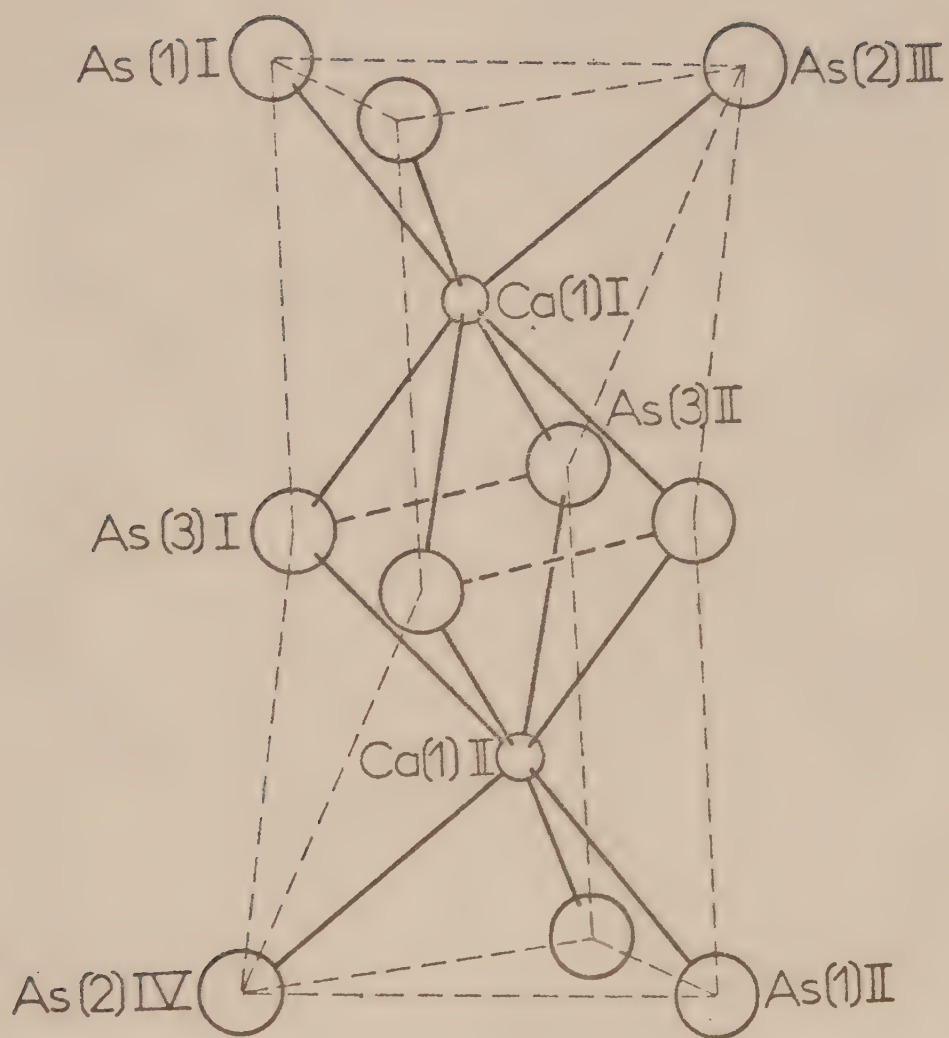


Fig 5

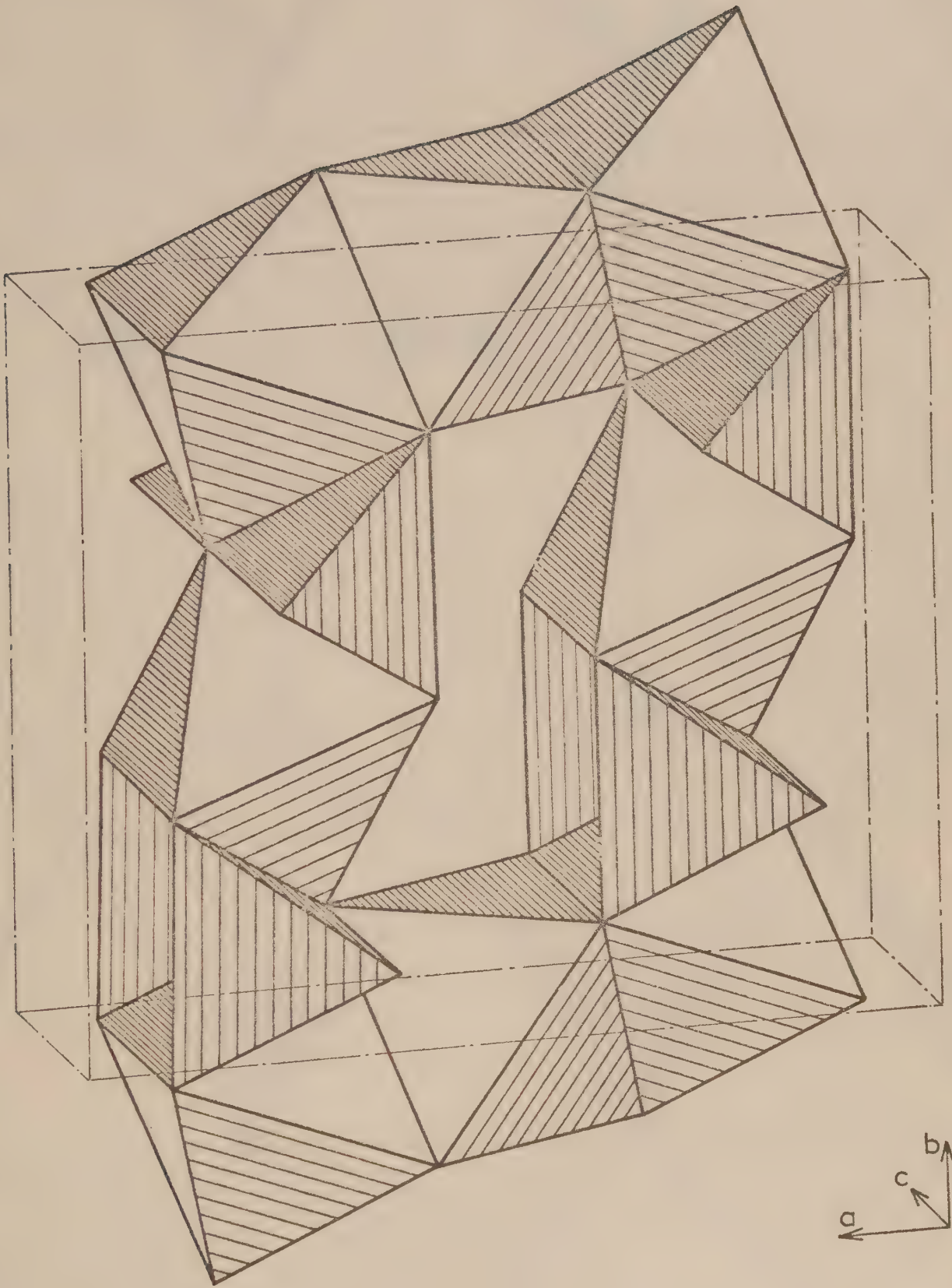


Fig 6

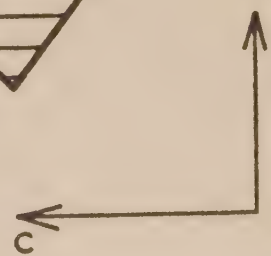
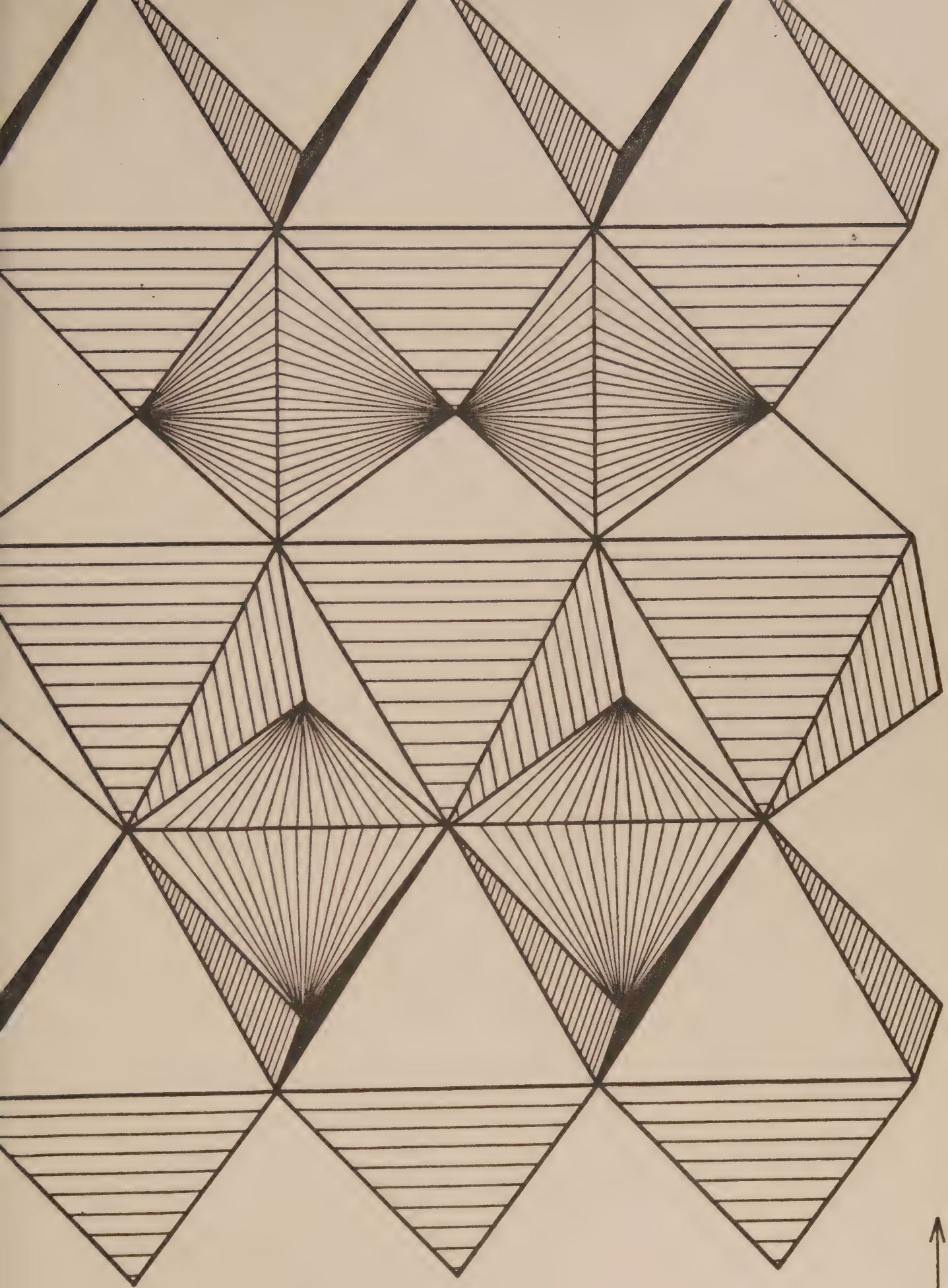


TABLEAU XIX

Valeurs des distances interatomiques exprimées
en Å

Ca(1) I - 2 As(1) I	3,031 (4)	Ca(2) I - 2 As(1) IV	2,998 (8)
- As(2) III	3,177 (6)	- As(2) I	2,989 (10)
- 2 As(3) I	3,202 (4)	- As(2) IV	2,973 (10)
- 2 As(3) II	3,089 (4)	- 2 As(3) I	3,027 (8)
		moyenne	3,002
GaI - As(1) I	2,476 (6)	Ca(3) I - 2 As(1) III	3,014 (3)
- 2 As(2) I	2,498 (3)	- 2 As(1) IV	3,014 (3)
- As(3) I	2,695 (7)	- As(2) I	3,016 (4)
		- As(2) II	3,016 (4)
		moyenne	3,015
As(3) I - As(3) II	2,489		

II - STRUCTURE DE $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$ -

On a pu obtenir des monocristaux de cette phase mais ceux-ci se présentent sous forme d'agrégats de plaquettes noires très fines difficiles à séparer. Un cristal non maclé, de qualité suffisante pour entreprendre une approche de la détermination structurale a pu être isolé.

1) - Etude cristallographique

L'examen des clichés obtenus selon les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de présession de Buerger, révèle une maille quadratique de paramètres :

$$a = b = 3,96 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{Å}} \quad c = 38,8 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

L'écart-type figure entre parenthèses.

De plus, les clichés font apparaître une surstructure. La maille réelle est un multiple de celle qui a été définie précédemment, on observe des rangées permettant de définir un paramètre :

$$a' = b' = 4 a = 15,84 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Une rangée sur quatre présente donc des pics de diffraction ponctuels. Les autres, au contraire, forment des trainées selon la direction c^* avec des maxima plus ou moins prononcés. Les intensités maxima visibles correspondent à un paramètre :

$$c' = c = 38,8 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Les conditions d'existence des réflexions concernant la petite maille sont :

$$h \ k \ l : h + k + l = 2 \ n$$

$$h \ k \ 0 : h, (k) = 2 \ n$$

$$h \ h \ l : 2h + l = 4 \ n$$

Ce qui implique le groupe spatial $I4_1/a m d$ (n° 141) (tables internationales, 1952).

Nous n'avons enregistré que les pics de diffraction correspondant à celle-ci. Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD4 entre $\theta = 5$ et 35° en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (monochromateur de graphite). On a obtenu 184 réflexions d'intensité non nulle dont les valeurs ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Après avoir effectué la moyenne des taches équivalentes, il reste 67 plans indépendants tels que $I > \sigma(I)$, dont 35 seulement ont une valeur $I > 2\sigma(I)$. On ne disposait donc que d'un nombre très restreint de données pour entreprendre la détermination structurale.

2) - Hypothèse structurale

L'interprétation de la carte de Patterson tridimensionnelle a permis, dans un premier temps, de localiser :

- deux atomes de gallium Ga (1) et Ga (2) en position 4 a et 4 b auxquels on a attribué un taux d'occupation $\tau = 0,75$.
- deux atomes d'arsenic en position 8 c avec respectivement z As (1) = 0,285 ($\tau = 1$) et z As (2) = 0,35 ($\tau = 0,25$).

L'utilisation de ces positions nécessite qu'on observe comme condition sur les plans $h k l$:

$$2k + 1 = 2n + 1 \text{ ou } 4n$$

Les indices des plans enregistrés vérifient cette règle.

Un calcul de facteurs de structure effectué avec ces données donne $R = 0,16$

Un affinement des taux d'occupation conduit aux valeurs suivantes :

$$\tau \text{ Ga}(1) = 0,5 \quad ; \quad \tau \text{ Ga}(2) = 1 \text{ et } \tau \text{ As}(2) = 0,45.$$

Une série de Fourier des différences fait apparaître des résidus de densités électroniques correspondant à une position 16 h avec $x = 0,25$ et $z = 0,84$.

Pour tenir compte de la formulation chimique de ce composé, on a finalement placé les différents atomes dans les positions indiquées dans le tableau XX.

TABLEAU XX

Atome	Position	x	y	z	τ
As(1)	8 e	0	0	0,2834(5)	1
As(2)					0,25
Ca(1)	8 e	0	0	0,3509(6)	0,50
Ca(2)	16 h	0	0,25	0,837(3)	0,25
Ga(1)	4 a	0	0	0	0,5
Ga(2)	4 b	0	0	1/2	1

La valeur finale du facteur d'incertitude correspondant à ces coordonnées est $R = 0,11$. Tous les atomes ont été affectés d'un facteur de température isotrope $B = 0,5 \text{ \AA}^2$.

Le tableau XXI donne la liste des facteurs de structure observés et calculés des différents plans $h \ k \ l$.

3) - Description

La figure 7 représente une projection de la structure sur le plan (010).

TABLEAU XXI

h k l	F _{obs}	F _{calc.}
0 2 0	461	422
0 4 0	269	296
0 6 0	130	156
2 2 0	331	309
2 4 0	212	236
2 6 0	105	124
4 4 0	157	193
0 2 2	50	45
1 1 2	48	76
0 1 5	172	146
0 3 5	94	99
1 2 5	177	158
1 4 5	76	76
2 3 5	105	117
0 1 7	117	70
0 3 7	69	48
1 2 7	48	12
1 4 7	56	38
0 1 9	186	164
0 3 9	107	111
0 5 9	21	68

h k l	F _{obs}	F _{calc}
1 2 9	108	93
1 4 9	70	86
2 3 9	64	70
3 4 9	66	68
1 1 10	58	139
2 2 12	63	34
1 1 14	415	402
1 3 14	278	288
1 5 14	151	181
3 3 14	196	225
3 5 14	120	149
0 1 19	144	136
0 3 19	101	100
1 2 19	155	152
1 4 19	71	78
2 3 19	109	117
2 5 19	70	77
1 2 21	54	58
0 1 23	94	107
0 3 23	67	81
1 2 23	67	67

TABLEAU XXI

(suite)

h k l	F _{obs}	F _{calc}
1 4 23	57	63
2 3 23	55	51
1 1 26	59	57
0 0 28	271	254
0 2 28	249	251
0 4 28	143	152
2 2 28	242	249
2 4 28	146	157
4 4 28	100	100
0 1 33	141	138
0 3 33	102	109
1 2 33	107	92
1 4 33	81	83

h k l	F _{obs}	F _{calc}
2 3 33	78	73
2 5 33	63	49
3 4 33	77	74
0 1 37	58	55
1 1 42	164	155
1 3 42	123	124
3 3 42	93	101
0 1 47	91	91
0 3 47	78	75
0 0 56	111	94
0 2 56	93	72

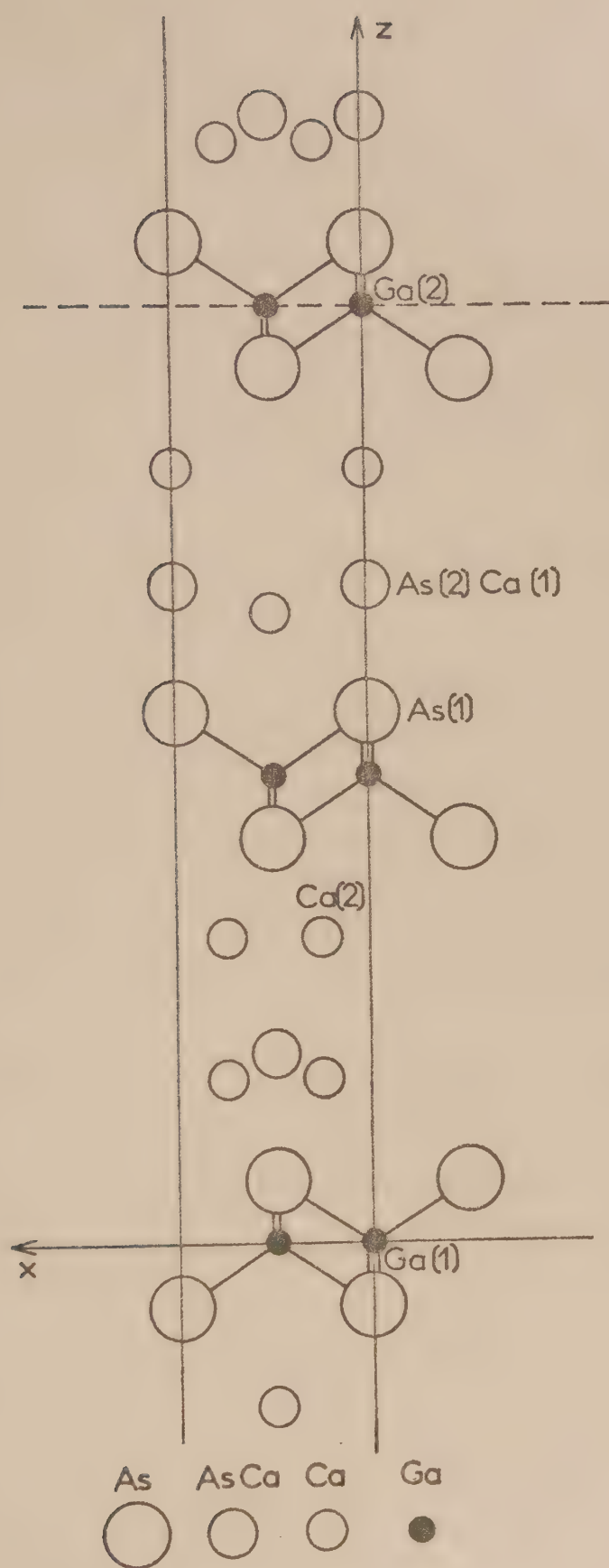


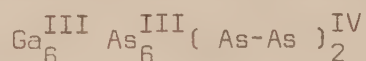
Fig 7

Les atomes de gallium Ga(1) et Ga(2) sont au centre de tétraèdres formés par les atomes d'arsenic As(1). La valeur de la distance Ga - As = 2,45 Å est identique à celle qu'on calcule pour le composé GaAs. L'enchainement bi-dimensionnel de ces tétraèdres forme des feuillets respectivement aux cotes $z = 0, 1/4, 1/2, 3/4$.

Entre ces feuillets se placent 8 atomes de calcium et 2 atomes d'arsenic As(2) - Ca(1) et Ca(2).

Les atomes As(2) sont situés à 2,62 Å des atomes As(1). Cette distance peut être comparée à celle qu'on a calculé dans CaAs (2,504 Å) et dans $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ (2,489 Å). Elle implique la formation de doublets (As-As)^{IV}.

L'ensemble des atomes de gallium et d'arsenic peut s'écrire:



La neutralité est assurée par les atomes de calcium.

Le taux d'occupation fractionnaire de certains atomes permet de rendre compte de l'existence de la ~~surstructure~~ observée. Seule l'obtention de monocristaux de meilleure qualité permettrait de confirmer cette hypothèse structurale et de déterminer l'ordre à grande distance.

CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail nous avons testé différentes méthodes d'obtention de nitrures doubles contenant du gallium. L'étude de système M-Ga-N (M = Mg, Ca, Sr) nous a permis de mettre en évidence cinq composés : $\text{Mg}_3\text{Ga}_3\text{N}_3$, $\text{Ca}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$, $\text{Ca}_6\text{Ga}_2\text{N}_5$, CaGaN et $\text{Sr}_{21}\text{Ga}_3\text{N}_{17}$. Ils sont tous obtenus par action mutuelle des nitrures simples. CaGaN peut aussi être préparé par action du gallium sur Ca_3N_2 à 800-900°C. La préparation de Ca_3N_2 de départ nous a conduit à apporter des précisions sur les composés azotés Ca_2N et $\text{Ca}_3\text{N}_2\beta$. CaGaN présente des propriétés physiques intéressantes dont l'étude est actuellement en cours. La structure de ce composé a été déterminée. Il est constitué de couches d'atomes de gallium ; chacun d'eux est entouré par quatre gallium et un azote. L'ensemble forme des feuillets $(\text{GaN})_x$ entre lesquels s'insèrent des calcium.. avec des distances Ca-N proches de celles qui ont été trouvées dans les nitrures de type ionique.

L'action de l'ammoniac sur les gallates peut conduire dans certaines conditions à un oxynitrure pauvre en oxygène. Celui-ci est vraisemblablement un polytype du nitrure de gallium mais nous n'avons pu confirmer pleinement cette hypothèse.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié le système Ca-Ga-As afin

d'établir une analogie avec le système azoté correspondant. Cette étude a été rendue complexe par le fait que les phases qui y interviennent possèdent des stoechiométries qui ne respectent pas les valences normales des éléments et la formulation des composés est alors difficile à établir uniquement par voie chimique. Nous avons mis en évidence quatre composés de formule $\text{Ca}_6\text{Ga}_3\text{As}_7$, $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$, $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$, Ca_2GaAs_4 .

L'obtention de monocristaux de $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$ et $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$, a permis d'effectuer une étude structurale de ces deux composés. Les atomes de gallium y sont entourés tétraédriquement par quatre atomes d'arsenic.

B I B L I O G R A P H I E

- BECKMANN, O. (1969). Monatsh. Chem., 100, p. 1465.
- BRUZZONE, G. (1966). Bol. Sci. Fac. Chim. Intd. Bologna, 24, p. 113.
- CHANDRASEKARAIHA, M.S. et MARGRAVE, J.L. (1961). J. electrochem. Soc, 108, p. 1008.
- DECLERCQ, J.P., GERMAIN, G., MAIN, P. et WOOLFSON, M.M. (1973). Acta cryst., A29, p. 231-234.
- ETTMAYER, P. (1971). Mh. Chem. Dtsch., 102, p. 858-863.
- FORSYTH, J.B. et WELLS, M. (1959). Acta cryst., 12, p. 412-415.
- FRANCK, H.H., BREDIG, M.A. et HOFFMANN, G. (1933). Naturwiss., 21, p. 330.
- GAUDE, J. (1972). Thèse Rennes.
- GERMAIN, G., MAIN, P. et WOOLFSON, M.M. (1971). Acta cryst., A27, p. 368-376.
- GMEIINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE, Verlag chimie 8e édition, calcium, n° 28-B-2, p. 323-29.
- GRANT, D.F., KILLEAN, R.C.G. et LAWRENCE, J.L. (1969). Acta cryst., B25, p. 374-376.

- HAHN, H. et JUZA, R. (1940). Z. anorg. allg. chem., 244, p. 111.
- HAMON, M. (1974). Thèse 3e cycle Rennes.
- HAMON, M., GUYADER, J., L'HARIDON, P. et LAURENT, Y. (1975). Acta cryst., B31, p. 445.
- HARTMANN, H. et FROHLICH, H.I. (1934). Z. anorg. allg. chem., 208, p. 190.
- HASCHKE, H., NOWOTNY, H. et BENESOVSKY, F. (1967). Monatsh. chem., 98, p. 2157.
- IANDELLI, A. et FRANCESCHI, E. (1973). J. less-common Met., 30, p. 211-216.
- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY. CRYSTALLOGRAPHY. (1952). Vol 1, The Kynoch Press Brimingham, England.
- JACK, D.H. et JACK, K.H. (1972). J. Iron St. Inst. 210, p. 790-792.
- JEITSCHKO, W., NOWOTNY, H. et BENESOVSKY, F. (1964). Monatsh. chem., 95, p. 156, 178, 1212, 1242.
- JOHNSON, W.C., PARSONS, J.B. et CREW, M.C. (1932). J. Phys. chem., 36, p. 2651.
- JUZA, R. et HUND, F. (1948). Z. anorg. allgem. chem., 257, p. 13-25.
- JUZA, R. et SCHULZ, W. (1954). Z. anorg. allgem. chem., 275, p. 65.
- KARLE, J. et HAUPTMANN, H. (1956). Acta cryst., 9, p. 635-651.
- KEVE, E.T. et SKAPSKI A.C. (1968). Inorg. chem., 7, p. 1757.
- KOSICKI, B.B. et KAHNG, D. (1969). J. Vac. Sci. Technol., 6, p. 593-6.
- LAURENT, Y. (1968) Thèse Rennes.
- LAURENT, Y., LANG, J. et LE BIHAN, M.T. (1968). Acta cryst., B24, p. 494-499.

- LAURENT, Y., LANG, J. et LE BIHAN, M.T. (1969). Acta cryst., B25, p.199-203.
- LECOQ de BOISBAUDRAN (1875) C.R. Acad. Sci., 81, p. 493.
- L'HARIDON, P., GUYADER, J. et HAMON, M. (1975) à paraître).
- LUCAZEAU, G., NOVAK, A., MOLINIE, P. et ROUXEL, J. (1974). J. Mol. Struct., 20 (2), p. 303-311.
- MAQUENNE, L. (1892). C.R. Acad. Sci., 114, p. 220 ; (1893). Ann. Chim. phys. (6) 29, p. 215.
- MAUNAYE, M., GUYADER, J., LAURENT, Y. et LANG, J. (1971). Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 94, p. 347-352.
- MEISSNER, H.G. et SCHUBERT, K. (1965). Z. Metallkunde, 56, p. 523.
- MOISSAN, H. (1898). C.R. Acad. Sci., 127, p. 584 ; (1899). Ann. chim. phys., (7), 18, p. 289.
- MOLINIE, P., BREC, R., ROUXEL, J. et HERPIN, P. (1973). Acta cryst., B29, p. 925-934.
- MOORE, F.H. (1963). Acta cryst., 16, p. 1169-1175.
- MOTTE, J.P. (1970) Thèse Nancy.
- MUNIR, Z.A. (1963). U.S. At. Energy comm. U.C.R.L. 10702.
- MUNIR, Z.A. et SEARCY, A.W. (1965). J. chem. phys., 42, p. 4223.
- NOWOTNY, H., JEITSCHKO, W. et BENESOVSKY, F. (1964). Planseeber. Pulvermet., 12, p. 31.
- PREWITT, C.T. (1962). SFLS-5, A Fortran crystallographic least-squares program, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tenn. (U.S.A.).
- RIEGER, W., NOWOTNY, H. et BENESOVSKY, F. (1965). Monatsh. chem., 96, p. 232.
- SAMSON, C., BOUCHAUD, J.P. et FRUCHART, R. (1964). C.R. Acad. Sci., 259, p. 3

- SEIFERT, W. et TEMPEL (1974). Phys. Status Solidi A, 23 (1), K39-K40(Eng).
- SCHOONMAKER, R.C. et BURTON, C.E. (1963). Inorg. Syn., 7, p. 16.
- SCHOONMAKER, R.C., BUHL, A. et LEMLEY, J. (1965) J. Phys. chem., 69, p. 3455.
- STADELMAIER, H.H. et FRAKER, A.C. (1962). Z. Metallkunde, 53, p. 48.
- STOUT, G.H. et JENSEN, L.H. (1968). X-RAY Structure détermination, New-York, Macmillan.
- STREIFF, R. (1967). Thèse Nancy.
- Tables of Interatomic Distances and configuration in Molécules and Ions (1969) London : The chemical society.
- TERTIAN, E., DESCHAMPS, J. et TRILLAT, J.J. (1971). C.R. Acad. sci. Paris, 272B, p. 573-4.
- VAND, V., EILAND, P.F. et PEPINSKY, R. (1957) Acta cryst., 10, 303-306.

VU :

Le Président de la Thèse

VU :

Le Directeur de Thèse

VU et APPROUVE

RENNES, le 13 Mai 1975

Le Directeur de l'U. E. R.

"Structure et Propriétés de la Matière",

J. MEINNEL.

VU pour autorisation de soutenance N° 75/85/14

RENNES, le 4 juin 1975

Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD.

